

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

Síntesis i caracterització microestructural i mecànica de materials compostos base ZrO_2 resistents a la degradació hidrotèrmica

MEMÒRIA

Autor: Darío Pérez Balaguer
Director: Joan Josep Roa Rovira
Codirectora: Maria del Rosario Martinez Martinez
Convocatòria: Juny 2018



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

La zircònia (ZrO_2) dopada amb un 3 % molar d'ítria (Y_2O_3), 3Y-ZrO_2 , és un dels materials ceràmics de referència en quant a la seva utilització en diverses aplicacions degut a les seves excel·lents propietats; elevada duresa, tenacitat de fractura, resistència al desgast, resistència a l'atac químic, etc. Per contra, la 3Y-ZrO_2 té un punt dèbil, aquest material presenta degradació hidrotèrmica en presència d'aigua, la qual produeix una transformació espontània de la fase tetragonal (t) a la monoclínic (m) de la superfície que es troba en contacte amb aigua, generant esquerdes paral·leles a la superfície en les primeres micres del material degut a l'expansió d'un 4 % de la cel·la unitat generada durant el procés de transformació, $t \rightarrow m$. Per aquest motiu, s'intenta buscar solucions per tal d'evitar/reduir aquesta problemàtica, la més coneguda a data d'avui consisteix en dopar la 3Y-ZrO_2 amb 12 % molar de cèria (CeO_2), 12Ce-ZrO_2 , ja que aquesta substància millora la resistència a la degradació hidrotèrmica de la 3Y-ZrO_2 en detriment d'una reducció de la seva duresa, mentre que la tenacitat de fractura es veu incrementada. Si a això se li afegeix la seva biocompatibilitat i el color groguenc de la cèria, similar al de les dents naturals, s'entén que una de les seves aplicacions actuals més importants sigui en el camp de l'odontologia.

Per tant, en el present treball final de grau (TFG) s'ha centrat l'atenció en la fabricació d'un material compost de $3\text{Y-ZrO}_2/12\text{Ce-ZrO}_2$ en diferents percentatges, d'un 85 % en pes de 12Ce-ZrO_2 fins a un 40 %, per poder observar quina composició química presenta una millor resistència a la degradació hidrotèrmica mantenint unes propietats mecàniques acceptables.

Aquest TFG es pot dividir en 4 parts:

- (1) **Fabricació del material:** S'han mesclat, evaporat i assecat, compactat i sinteritzat les diferents mostres.
- (2) **Caracterització microestructural:** S'ha determinat la microestructura del material obtingut una vegada sinteritzat mitjançant difracció de raigs X, així com la densitat de les mostres mitjançant el principi d'Arquímedes.
- (3) **Caracterització mecànica:** S'ha determinat la duresa i la tenacitat de fractura per indentació Vickers.
- (4) **Resistència a la degradació:** S'ha dut a terme de nou la caracterització microestructural i mecànica després de sotmetre les mostres a un tractament de degradació hidrotèrmica.

Resumen

La circonita (ZrO_2) dopada con un 3 % molar de itria (Y_2O_3), 3Y-ZrO_2 , es uno de los materiales cerámicos de referencia en cuanto a su utilización en diversas aplicaciones debido a sus excelentes propiedades; elevada dureza, tenacidad de fractura, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico, etc. Por contra, la 3Y-ZrO_2 tiene un punto débil, este material presenta degradación hidrotérmica en presencia de agua, la cual produce una transformación espontánea de la fase tetragonal (t) a la monoclinica (m) de la superficie que se encuentra en contacto con agua, generando grietas paralelas en la superficie en las primeras micras del material debido a la expansión de un 4 % de la celda unidad generada durante el proceso de transformación, $t \rightarrow m$. Por este motivo, se intenta buscar soluciones con tal de evitar/reducir esta problemática, la más conocida a día de hoy consiste en dopar la 3Y-ZrO_2 con 12 % molar de ceria (CeO_2), 12Ce-ZrO_2 , ya que esta sustancia mejora la resistencia a la degradación hidrotérmica de la 3Y-ZrO_2 en detrimento de una reducción de su dureza, mientras que su tenacidad de fractura se ve incrementada. Si a esto se le añade su biocompatibilidad y el color amarillento de la ceria, similar al de los dientes naturales, se entiende que una de sus aplicaciones actuales más importantes sea en la odontología.

Por tanto, en el presente trabajo final de grado (TFG) se ha centrado la atención en la fabricación de un material compuesto de $3\text{Y-ZrO}_2/12\text{Ce-ZrO}_2$ en diferentes porcentajes, de un 85 % en peso de 12Ce-ZrO_2 hasta un 40 %, para poder observar que composición química presenta una mejor resistencia a la degradación hidrotérmica manteniendo unas propiedades mecánicas aceptables.

Este TFG se puede dividir en 4 partes:

- (1) **Fabricación del material:** Se han mezclado, evaporado y secado, compactado y sinterizado las diferentes muestras.
- (2) **Caracterización microestructural:** Se ha determinado la microestructura del material obtenido una vez sinterizado mediante difracción de rayos X, así como la densidad utilizando el principio de Arquímedes.
- (3) **Caracterización mecánica:** Se ha determinado la dureza y la tenacidad de fractura mediante indentación Vickers.
- (4) **Resistencia a la degradación:** Se ha llevado a cabo de nuevo la caracterización microestructural i mecánica después de someter las muestras a un tratamiento de degradación hidrotérmica.

Abstract

Zirconia (ZrO_2) doped with 3 % molar yttria (Y_2O_3), 3Y- ZrO_2 , is a reference material in terms of its use in different applications due to its excellent properties; high hardness, fracture toughness, wear resistance, chemical resistance, etc. On the other hand, 3Y- ZrO_2 has a weakness, it presents hydrothermal degradation in presence of water, which produces spontaneous transformation from tetragonal phase (t) to monoclinic (m) on the surface that is in contact with water, inducing parallel cracks on the first microns of the surface due to the expansion of a 4 % of the unit cell generated during the $t \rightarrow m$ transformation process. For that reason, in order to reduce this effect, plenty of efforts have been done during the last decade. However, the most common solution consists in doping 3Y- ZrO_2 with 12 % molar ceria (CeO_2), 12Ce- ZrO_2 , since that substance improves 3Y- ZrO_2 's hydrothermal degradation resistance at expenses of a reduction on its hardness, while its fracture toughness increases. If it is taken into account its biocompatibility and the yellowish ceria's colour, similar to the one of natural teeth, it can easily be understood that one of its main applications takes place in the field of odontology.

Therefore, in the present final Bachelor's degree project (TFG in Spanish, *trabajo final de grado*), the main idea was to focus the attention in the manufacturing of a 3Y- ZrO_2 /12Ce- ZrO_2 compound material in different proportions, from 85 % weight 12Ce- ZrO_2 up to 40 %, in order to be able to observe which chemical composition presents a better hydrothermal degradation resistance keeping acceptable mechanical properties. This project can be divided into 4 parts:

- (1) **Material manufacturing:** The different samples have been mixed, evaporated and dried, compacted and sintered.
- (2) **Microstructural characterization:** Once the material has been sintered, its microstructure has been determined with X-ray diffraction and the density by the Archimedes' method.
- (3) **Mechanical characterization:** Hardness and tenacity fracture have been determined via Vickers' indentation.
- (4) **Resistance to degradation:** After applying a hydrothermal degradation treatment, the microstructural and mechanical characterizations have been redone.

Sumari

Resum	1
Resumen	2
Abstract	3
Sumari	5
1. Glossari	7
2. Prefaci	9
2.1. Origen del projecte.....	9
2.2. Motivació.....	9
2.3. Requeriments previs.....	9
3. Introducció	11
3.1. Objectius del projecte	11
3.2. Abast del projecte	11
4. Fonament teòric	13
4.1. Zircònia	13
4.1.1. Propietats microestructurals	14
4.2. Zircònia dopada amb cèria i ítria.....	19
4.3. Aplicacions de la zircònia.....	20
4.4. Estat de l'art	22
5. Procediment experimental	23
5.1. Preparació de les mostres	23
5.1.1. Preparació de la pols	23
5.1.2. Procés de mesclat	24
5.1.3. Evaporació del dissolvent.....	25
5.1.4. Procés d'assecat.....	26
5.1.5. Tamisat	26
5.1.6. Compactació	28
5.1.7. Sinterització	30
5.1.8. Preparació superficial.....	31
5.2. Caracterització microestructural.....	33
5.2.1. Mesura de densitat: Principi d'Arquímedes.....	33

5.2.2. Difracció de raigs	34
5.3. Caracterització mecànica	35
5.3.1. Duresa.....	35
5.3.2. Tenacitat de fractura	37
5.4. Degradació hidrotèrmica.....	38
6. Resultats	40
6.1. Preparació de les mostres	40
6.1.1. Elecció del dissolvent	40
6.1.2. Addició de tensoactiu	41
6.2. Densitat.....	42
6.3. Difracció de raigs X.....	44
6.4. Duresa	48
6.5. Tenacitat de fractura.....	50
Conclusions	52
7. Anàlisi mediambiental	53
8. Estudi econòmic	55
Agraïments	56
Bibliografia	57
ANNEXES	59

1. Glossari

- **THR (Total Hip Replacements):** Reemplaçaments totals de maluc
- **TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals):** Policristalls tetragonals de zircònia
- **LTD (Low Temperature Degradation):** Degradació a baixa temperatura
- **K_{IC} :** Tenacitat de fractura
- **PSZ (Partially Stabilized Zirconia):** Zircònia parcialment estabilitzada
- **σ_f :** Resistència a la flexió
- **XRD (X-ray diffraction):** Difracció de raigs X
- **CLSM (Confocal laser scanning microscope):** Microscopi d'escaneig d'emissions produïdes per un camp elèctric

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

En el Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat Politècnica de Catalunya en el que es duu a terme el treball final de grau (TFG), el grup d'investigació CIEFMA (Centre d'Integritat Estructural, Fiabilitat i Micromecànica dels Materials), té molta experiència investigant materials base zircònia, és àmpliament conegut que aquest tipus de materials presenten la problemàtica de la baixa resistència a la degradació hidrotèrmica. Aquesta és la responsable de la disminució de la integritat mecànica del material degut a la generació d'esquerdes paral·leles a la superfície. Durant els darrers anys, s'ha observat que l'addició de segones fases provoca la reducció d'aquest fenomen en detriment d'una reducció de les seves propietats mecàniques.

2.2. Motivació

Trobar una composició òptima de segona fase en la que no es perdin considerablement les propietats mecàniques, mentre que el material desenvolupat presenti una millor resistència a la degradació hidrotèrmica amb una tonalitat groguenca similar a la de les dents naturals.

2.3. Requeriments previs

El present projecte s'ha dividit en *tres parts clarament diferenciades*: preparació de mostres, caracterització microestructural i caracterització mecànica.

- (1) Per a la **preparació de mostres** han sigut necessaris els coneixements de *Química I i d'Experimentació en Química*.
- (2) En el cas de la **caracterització microestructural**, s'han requerit els aprenentatges *d'Experimentació en Enginyeria Química I*.
- (3) Finalment, per a la **caracterització mecànica**, s'han necessitat els coneixements de *Sistemes de fabricació*.

3. Introducció

3.1. Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és arribar a determinar la concentració òptima de la mescla cèria-zircònia, la darrera dopada amb ítria, que presenta una millor resistència a la degradació hidrotèrmica i que per tant, podria ser emprada en un futur per a la impressió 3D d'implants dentals.

Per tal d'assolir l'objectiu principal, els següents objectius secundaris s'han de dur a terme:

- Trobar el millor dissolvent per a dur a terme la mescla.
- Produir el material compost desitjat (mesclat, compactació i sinteritzat).
- Preparar/condicionar la superfície del material (obtenció del protocol òptim de polit per a les mostres investigades en aquest TFG) .
- Dur a terme la caracterització microestructural i mecànica per determinar la composició òptima que millori la degradació hidrotèrmica sense reduir considerablement les propietats mecàniques.

3.2. Abast del projecte

Dintre de l'abast del projecte queda la determinació de les propietats, tant microestructurals com mecàniques, de mescles cèria-zircònia des d'un 85 % en pes de cèria fins a un 40 % (un total de 10 mostres). Queda fora de l'abast del projecte la realització de més rèpliques o concentracions intermèdies, així com dur a terme concentracions que estiguin fora del rang prèviament mencionat.

Finalment, en aquest TFG només s'arriba a la determinació de la/les mescles amb millors propietats tant microestructurals com mecàniques per a la realització d'implants dentals. En cap cas es pretén ser capaç de dur a terme aquests implants mitjançant impressió 3D, treball a realitzar en futurs TFG.

4. Fonament teòric

En aquesta secció es parlarà sobre la zircònia i les seves propietats, així com dels seus derivats de major rellevància i les seves possibles aplicacions.

4.1. Zircònia

La zircònia (ZrO_2) va ser identificada per primera vegada el 1789 pel químic alemany Martin Heinrich Klaproth, el qual la va descobrir després d'escalfar algunes gemes, la reacció de les quals va donar lloc a la ZrO_2 com la coneixem avui dia.

Encara que la ZrO_2 de baixa qualitat s'utilitza en grans quantitats com a abrasiu, la ZrO_2 presenta una elevada duresa i resistència al desgast. Aquest material, també s'utilitza per fabricar components que es troben en ambients agressius. No només això, sinó que també s'utilitza per a crear fulles capaces de tallar Kevlar o com a electròlit en cel·les de combustible d'òxid sòlid; gràcies a la seva gran conductivitat iònica a elevades temperatures, entre d'altres.

Degut a la seva bona estabilitat tant química com dimensional, biocompatibilitat, caràcter inert, elevada resistència mecànica i duresa, acompanyades d'un elevat mòdul de Young, van fer que s'originés un cert interès en fer servir la ZrO_2 com a biomaterial ceràmic.

La investigació respecte la ZrO_2 com a **biomaterial** va començar a finals dels anys 60. Va ser llavors quan (Christel *et al.* 2006) van publicar el primer article científic pel que respecta a la utilització de la ZrO_2 per fabricar els caps femorals per als reemplaçaments totals de maluc (THR, Total Hip Replacements), la qual és actualment la principal aplicació d'aquest biomaterial.

Encara que així és com va començar, els últims anys d'investigació es va centrar la seva recerca en l'estudi de materials ceràmics formats per ZrO_2 i dopats amb un determinat contingut d'íttria (Y_2O_3). Aquest compost és caracteritzat per tenir una microestructura monomodal amb una mida de gra fi (~ 300-400 nm) conegut com Policristalls Tetragonals de Zircònia (TZP, Tetragonal Zirconia Polycrystals).

A dia d'avui, degut a les característiques i propietats mencionades anteriorment, els materials ceràmics TZP són els materials seleccionats per pràcticament tots els fabricants que estan introduint al mercat materials ceràmics per a aplicacions mèdiques.

4.1.1. Propietats microestructurals

La ZrO_2 és bastant coneguda degut a que és un material que presenta polimorfisme i depenent de les sol·licitacions tèrmiques de sinteritzat, disposa de tres formes cristal·lines diferents: monoclínic (m), cúbica (c) i tetragonal (t), veure **Figura 4.1**. La ZrO_2 pura presenta una estructura *monoclínica* fins a aproximadament una temperatura de 1170 °C, un cop assoleix aquesta temperatura el material es transforma en *tetragonal* i si la temperatura segueix pujant fins a 2370 °C es torna a transformar, en aquest cas a una estructura *cúbica*.

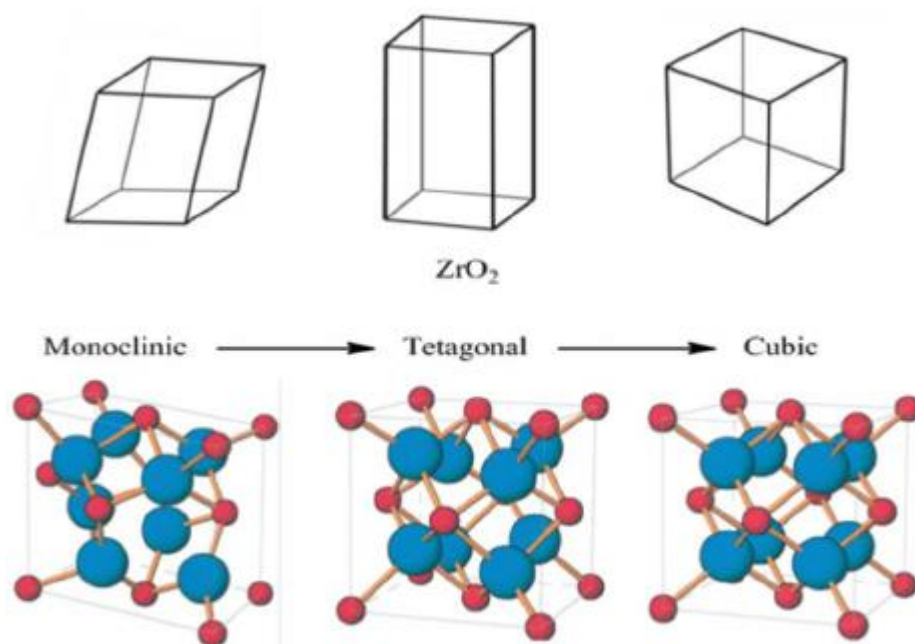


Figura 4.1. Distribució dels àtoms i estructura de les diferents fases de la zircònia (Brog et al. 2013).

És de suma rellevància el fet que en el cas de que es tracti d'un refredament, la transformació de fase, $t \rightarrow m$, ocorre a una temperatura inferior de l'esperada, concretament a uns 100 °C. Aquesta transformació de fase, ve acompanyada d'una expansió volumètrica d'aproximadament un 4 %, fet que indueix la generació de fissures en la microestructura final i com a conseqüència, una reducció de la integritat mecànica del material.

L'adició d'òxids estabilitzadors com la calcia (CaO), la magnèsia (MgO), la cèria (CeO_2), i la ítria (Y_2O_3) a la ZrO_2 permet generar materials amb múltiples fases coneguts com ZrO_2 parcialment estabilitzada (PSZ, Partially Stabilized Zirconia), la microestructura dels quals generalment consisteix en ZrO_2 cúbica com a fase majoritària, amb precipitats de fase monoclínic i tetragonal com a fase minoritària.

Aquests tipus de materials són molt importants, ja que es va observar que els precipitats metastables amb una mida de gra fi heterogèniament dispersa en la matriu, poden dur a terme una transformació $t \rightarrow m$ quan es produeix una reducció de les tensions exercides sobre la matriu, és a dir, mitjançant una esquerda que avança en el material (Garvie *et al.* 1975). En aquest cas, el camp de tensions associat a l'expansió degut a la transformació de la fase, actua en oposició al camp d'estrès que promou la propagació de l'esquerda. Aquest mecanisme produeix una millora de la resistència mecànica, ja que l'energia associada a la propagació de l'esquerda es veu dissipada per dos motius, tal com s'observa en la **Figura 4.2**: (i) transformació de fase, $t \rightarrow m$ com (ii) la superació de les tensions de compressió a causa de l'expansió del volum.

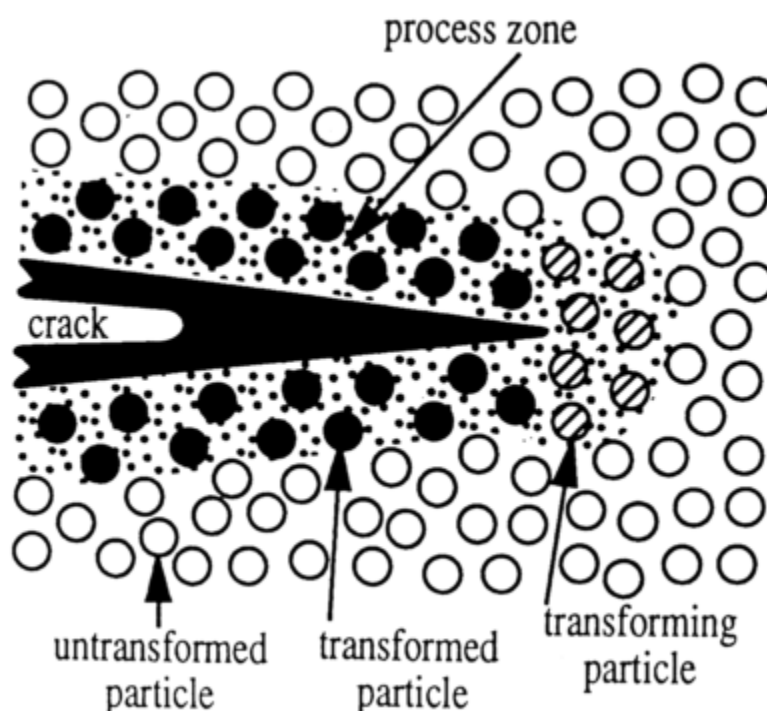


Figura 4.2. Procés d'enduriment com a conseqüència d'una variació en les tensions exercides (Piconi *et al.* 1999).

Els grans tetragonals superficials al no estar restringits per la matriu, es poden transformar de manera espontània de la fase estable a temperatura ambient, la *tetragonal* a la fase *monoclínica* degut a l'acumulació de tensions compressives i d'aquesta manera generar una microestructura tipus dúplex; majoritàriament una estructura *monoclínica* en la superfície i *tetragonal* en l'interior del material. Aquesta transició de fase superficial i la consegüent reducció de la duresa en la regió transformada degut a la fissuració poden tenir un paper rellevant en l'aplicació final d'aquests materials, sent el gruix de la capa transformada una de les condicions límit. El procés de transformació, $t \rightarrow m$, pot originar esquerdes en la capa

superficial, seguides de l'expulsió o “chipping” de grans de la superfície amb efectes catastròfics sobre el comportament mecànic i tribològic d'aquests materials (Piconi *et al.* 1999).

Tal com s'ha comentat anteriorment, aquest material es àmpliament emprat com a biomaterial. En concordança amb les dades de que es disposa sobre la 3Y- ZrO_2 , aquesta presenta millors propietats mecàniques que altres biomaterials, com es pot apreciar en la **Taula 4.1**.

Taula 4.1. Comparativa de les propietats mecàniques (mòdul de Young, duresa, etc.) de la zircònia i altres biomaterials (Piconi *et al.* 1999).

Propietat	Ti 6Al 4V	316 SS	Aliatge de CoCr	TZP	Alúmina
Mòdul de Young (GPa)	110	200	239	210	380
Resistència (MPa)	800	650	700	900 - 1200	>500
Duresa (HV)	100	190	300	1200	2200

Les elevades propietats reportades en la **Taula 4.1** per a la 3Y- ZrO_2 son degudes a la microestructura que presenta el material. L'estabilitat d'aquesta estructura durant la vida útil dels components de TZP és el punt clau per assolir els resultats esperats de duresa i tenacitat, entre d'altres.

Per contra, la degradació de les propietats mecàniques en el material d'estudi, coneguda com a degradació hidrotèrmica o envelliment, es deu a la progressiva transformació espontània de fase, $t \rightarrow m$, com s'ha mencionat anteriorment, la transformació pot originar esquerdes en la capa superficial, seguides de l'expulsió de grans de la superfície, el qual té unes terribles conseqüències en quant a propietats mecàniques (veure **Figura 4.3**). Aquest comportament és ben conegut en el rang de temperatures per sobre de 200 °C en presència de vapor d'aigua (Sato *et al.* 1985).

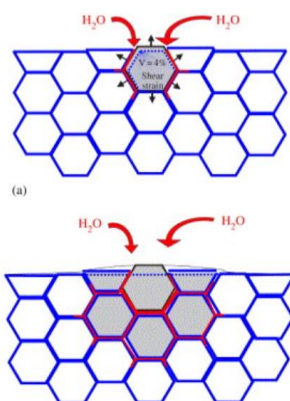


Figura 4.3. Representació esquemàtica del procés de degradació hidrotèrmica (Chevalier 2006).

Aquest procés, es pot resumir segons Swab (Swab 1991) de la següent manera:

- (1) El rang de temperatura més crític és de 200-300 °C.*
- (2) Els efectes de l'envelliment són la reducció de la resistència mecànica (duresa), reducció de la densitat, i un augment en el contingut de fase monoclínic.*
- (3) La degradació de les propietats mecàniques es deu a la transició $t \rightarrow m$, que produeix una microestructura amb un elevat contingut d'esquerdes.*
- (4) La transformació de fase, $t \rightarrow m$, comença a la superfície i progressa cap a l'interior del material.*
- (5) La reducció de la mida del gra i/o augment de la concentració de l'òxid estabilitzador redueixen el grau de transformació.*
- (6) La transformació de fase, $t \rightarrow m$, es potencia en aigua o en vapor.*

Els models proposats per explicar la transformació de fase, $t \rightarrow m$, d'una manera espontània en TZP es basen en la formació d'hidròxids de zircònia (Sato *et al.* 1985, Yoshimura *et al.* 1987) o d'íttria (Lange *et al.* 1986) promovent la transformació de fase per a la concentració d'estrès local o la variació de la relació ítria/zircònia.

Val la pena remarcar que el rati de degradació no és el mateix per a tots els ceràmics TZP. Tal com es recull en (Swab 1991), en diferents materials assajats en presència de vapor d'aigua a baixa temperatura, es van produir diferents nivells de degradació en tots els materials menys en un, on la força es va mantenir igual després del tractament. Aquesta variabilitat en el comportament de l'envelliment es relaciona tant amb les diferències en l'equilibri dels paràmetres microestructurals com en la concentració i distribució de l'íttria, la grandària del gra, la població de defectes heterogèniament distribuït a l'interior del material i la heterogeneïtat en les mostres (Lilley 1990), tal com es recull en la **Taula 4.2**.

Taula 4.2. Resum de proves d'envelliment en ceràmiques base ZrO_2 (Piconi *et al.* 1999).

Ref.	Material	Medium	T (°C)	Time	% MOR variation	Remarks
[25]	TZP	Ringer's	37	6 w 12 w 24 w 52 w	Roughly + 10% after 52 weeks	
[36]	Ca-PSZ	Ringer's	37	1 w 2 w 4 w	- 16.1 - 17.4 - 18.5	ZrO_2 + 4%CaO, 1% SiO_2 , 1% Al_2O_3 , Presence of TiO_2 and Fe_2O_3
		Rabbit dorsa	—	3 m	- 25.8	
[37]	Mg-PSZ	Saline	100	1000 h 7 d 1 m 3 m 6 m	- 6.5 a - 13.7 b —	a: ground; b: polished Samples characteristics: Grain size: 50 μm porosity: 2% M-phase 12-30%
		Rabbit muscles				
[38]	TZP	Ringer's	37	3 m 6 m 12 m	0 + 19.5 + 22	M-phase increase was less than 2% in all samples at 12 m
		Bone marrow Subcutis		3 m 6 m 12 m 3 m 6 m 12 m	0 + 17 + 9.8 0 + 22 + 5	
[39, 40]	Y-PSZ	Ringer's	37	1 d 7 d 50 d 100 d	—	Fracture toughness K_{IC} : - 7.4% - 6.6% - 6.6% + 3.1%
		Subcutis				
[41]	ZrO_2 + 3% Y_2O_3	HCl sol.	37	up to 12 m	No variations	T-phase > 90%
[42]	Y-PSZ	Ringer's	37	140 d 304 d 453 d	0 - 12.9 - 22	6.6% mol Y_2O_3 at test start
		Saline		140 d 304 d 453 d	0 - 19 - 19.5	
		Water		140 d 304 d 453 d	- 1.7 - 15.5 - 17.3	
[43]	Mg-PSZ	Air (*)	37	6 m 12 m 18 m 6 m	- 1 - 4.9 - 2.5 - 8	MOR for crosshead speed 0.1 mm min ⁻¹ * Autoclaved at 121°C in water prior to ageing
		Water (*)		12 m 18 m	- 3.6 - 2.5	
		Air seal		6 m 12 m 18 m	0 0 - 3	
[44]	TZP	Ringer's	37	19 m	- 16.4	5% M phase at test start 14% M phase at test end
[45]	TZP	Bone marrow		30 m	- 5	Average increase M phase 2 mol% per year
[28]	TZP A	Steam	140	24 h 48 h 120 h	- 15 - 21 - 25	5 vol% M phase at test start > 80 vol% M phase at test end
	TZP B			24 h 48 h 120 h	- 6.5 - 6.5 - 11.5	
[50]	TZP	Ringer's	37	783 d	No change	11 vol% M phase at test start 60 vol% M phase at test end

Time units: h—hour, d—day, w—week, m—month.

Recentment, (Mangalaraja *et al.* 2003, Tsukuma 1986) han reportat que a l'addicionar 12Ce- ZrO_2 a la 3Y- ZrO_2 , les propietats mecàniques, principalment la duresa, es redueixen degut a un creixement de la mida de gra, per contra, la tenacitat de fractura presenta valor entre 2 i 3 unitats els reportats per la 3Y- ZrO_2 . Però, el que més interessa es que a l'addicionar 12Ce- ZrO_2 es produeix un compost 12Ce- ZrO_2 /3Y- ZrO_2 resistent a la degradació hidrotèrmica, veure **secció 4.2**.

4.2. Zircònia dopada amb cèria i ítria

La 3Y-ZrO_2 està sent extensament utilitzada per a aplicacions dentals gràcies a les seves elevades propietats mecàniques, biocompatibilitat i estètica (Benzaid *et al.* 2008). Tanmateix, aquest material presenta una elevada resistència a la flexió ($\sigma_f > 1$ GPa), però la seva resistència a la fractura (K_{IC}) és merament modesta, en el rang de $4\text{-}5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ per a una microestructura amb una mida de gra de ~ 340 nm, si es compara amb altres ceràmics basats en ZrO_2 (Lin *et al.* 2003). La resistència a la fractura està majoritàriament controlada per la transformació de fase $t \rightarrow m$, degut principalment a dos motius; propagació d'una esquerra i a la punta de la mateixa, degut a les tensions a les que es troba el material sotmès es va transformant (Garvie *et al.* 1975, Kelly *et al.* 2002) o a la degradació a baixa temperatura (Chevalier *et al.* 2007), en ambdós casos es produeix un increment d'un 4 % en volum a la cel·la unitat i genera esquerdes, veure **secció 4.1.1**

Si la ZrO_2 és dopada amb CeO_2 en comptes d' Y_2O_3 , les propietats mecàniques són diferents. Així que dopar concretament amb un 12 % molar de CeO_2 , 12Ce-ZrO_2 , resulta en un increment substancial de la K_{IC} en comparació amb la 3Y-ZrO_2 , tot junt amb una resistència a la degradació hidrotèrmica més elevada, i més tolerància al dany quan aquesta es troba sotmesa a càrregues de contacte. Malgrat això, la força i la duresa d'aquest compost, 12Ce-ZrO_2 es veuen reduïdes si es comparen amb 3Y-ZrO_2 (Mangalaraja *et al.* 2003, Tsukuma 1986) tal com s'observa en la **Taula 4.3**.

Taula 4.3. Propietats físiques i mecàniques dels diferents materials dopats amb zircònia (Turon *et al.* 2015).

Propietats/Material	3Y-ZrO_2	12Ce-ZrO_2
Composició química	$\text{ZrO}_2 + 3\% \text{ molar } \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 + 12\% \text{ molar } \text{CeO}$
Densitat (g/cm^3)	6,07	6,25
Porositat (%)	<0,1	<0,1
Resistència a la flexió (MPa)	900 - 1200	500 - 800
Resistència a la compressió (MPa)	2000	
Mòdul de Young (GPa)	210	220
Tenacitat de fractura K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3,9 - 4,3	3,9 - 5,1
Duresa (GPa)	~ 17	~ 12

Aquest tipus de compostos han sigut produïts en el passat (Nakahira *et al.* 2006) mitjançant sinterització a 1400 °C i pressió isostàtica en calent a 1350 °C amb el propòsit d'optimitzar tant la K_{IC} com la σ_f . Aquests autors van reportar que, en l'interval de composició d'estudi, entre un 10% a 20% 3Y-ZrO_2 , era possible arribar a valors de σ_f més alts d'1 GPa, mentre que la K_{IC} era igual o superior a $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A més a més, també van demostrar que un

avantatge addicional de les composicions en aquest rang és que són resistents a la degradació hidrotèrmica (Turon *et al.* 2015).

4.3. Aplicacions de la zircònia

Degut a les propietats que presenten els materials base ZrO_2 , veure **secció 4.2**, aquests es poden emprar en molts camps industrials tal i com es descriurà breument en aquesta secció.

Des de fa més de 40 anys la ZrO_2 s'utilitza per fabricar ganivets i tisores ja que retenen el seu tall i es mantenen afilats durant més temps que altres materials, veure **Figura 4.4**.



Figura 4.4. Ganivet de zircònia amb el seu estoig (w1).

També s'utilitza per a fabricar juntes, vàlvules i màquines de bombeig, veure **Figura 4.5**. Com que aquests dispositius s'han de sotmetre a elevades temperatures i pressions, així com a la presència de substàncies químiques agressives, limita molt els materials que es poden utilitzar.



Figura 4.5. Component d'una vàlvula de zircònia (w2).

A més a més, la pols de ZrO_2 és utilitzada en composicions de caràcter refractari per millorar la resistència al xoc tèrmic i a l'abradió, veure **Figura 4.6**.

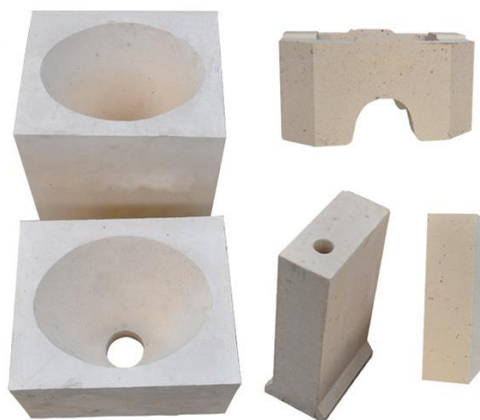


Figura 4.6. Motlle de vidre de caràcter refractari (w3).

També es pot utilitzar per a dur a terme la fabricació de dispositius electrònics; com a electròlits en piles de combustible d'òxid sòlid, etc. Aquests materials tenen aquesta aplicació gràcies a la relativament elevada conductivitat iònica que presenten els materials base ZrO_2 , així com l'elevada conductivitat dels ions d'oxigen del material emprat com a estabilitzant. Això li permet al material ser utilitzat en elements resistents a l'escalfament, com a sensors d'oxigen o en components per a fibra òptica entre d'altres (Cristache *et al.* 2011).

Finalment, aquest material, degut a les seves elevades propietats mecàniques, al ser un material inert i biocompatible, s'utilitza en el camp de la medicina; principalment en la realització d'implants dentals, pròtesis de maluc, etc., veure **Figura 4.7**.



Figura 4.7. Implant dental base zircònia (w4).

4.4. Estat de l'art

Realitzant una revisió bibliogràfica exhaustiva abans de la realització d'aquest TFG, es va trobar un article científic (Turon *et al.* 2015) publicat pel grup CIEFMA (grup on és realitza el TFG) on es va realitzar un estudi bastant similar, en el qual treballaven amb la mateixa mescla però en un rang més ampli de concentracions.

En aquest text científic però, es van fer diferents estudis variant la temperatura de sinterització, mentre que en el present s'ha mantingut constant. A més a més, a l'hora de polir, es va fer servir una dispersió de sílice i un pany de polir de $1\ \mu\text{m}$, els quals no s'han tingut en compte en l'estudi actual, per tal d'abaratir els costos finals.

Pel que fa a la determinació de les diferents propietats de les mostres, s'han fet servir tècniques diferents així com estudis diferents en un i altre projecte.

Mentre que Turon *et al.* (Turon *et al.* 2015) van mesurar la mida de gra mitjançant el microscopi d'escaneig d'emissions produïdes per un camp elèctric (FESEM), la tenacitat de fractura amb el mètode single edge V-notched beam (SEVNB) i el seu anàlisi amb el confocal (CLSM). En el present estudi no s'ha dut a terme un anàlisi de la mida de gra i la tenacitat de fractura s'ha mesurat amb un duròmetre i un microscopi òptic.

A més a més, en el text científic se sotmet a les mostres a una degradació hidrotèrmica de 72 hores, mentre que en aquest cas el temps total només ha sigut de 60 hores.

Per acabar, es presenta la **Taula 4.4** amb els resultats obtinguts en el treball comentat en qüestió (Turon *et al.* 2015):

Taula 4.4. Propietats obtingudes d'estudis previs (Turon *et al.* 2015).

Densitat respecte teòrica (%)	Mòdul de Young (Gpa)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) (85/15)
>99	72	$3,52 \pm 0,6$

5. Procediment experimental

5.1. Preparació de les mostres

5.1.1. Preparació de la pols

Com s'ha detallat anteriorment (veure **secció 3.1**), es pretén determinar quina és la composició del compost $3\text{Y-ZrO}_2/12\text{Ce-ZrO}_2$ que presenta una major resistència a la degradació hidrotèrmica amb una reducció mínima de propietats mecàniques, tal i com s'ha mencionat prèviament, s'han de preparar mostrés a diferents concentracions per tal de veure quina és la composició òptima. En aquest cas les mescles oscil·len entre un 85% en pes de 12Ce-ZrO_2 i un 15% en 3Y-ZrO_2 , fins a un 40% en pes de 12Ce-ZrO_2 i un 60% en 3Y-ZrO_2 . Al llarg d'aquest TFG es realitzaran un total de deu mostres tal com s'observa en la **Taula 5.1**.

Taula 5.1. Composició de les diferents mostres.

Percentatge teòric (%)		Massa real (g)		Percentatge real (%)	
Cèria	Zircònia	Cèria	Zircònia	Cèria	Zircònia
85	15	42,501	7,500	85	12
80	20	40,000	10,002	80	20
75	25	37,504	12,501	75	25
70	30	35,001	15,001	70	30
65	35	32,501	17,500	65	35
60	40	30,001	20,000	60	40
55	45	27,499	22,499	55	45
50	50	25,004	25,001	50	50
45	55	22,507	27,501	45	55
40	60	20,001	30,007	40	60

El principal inconvenient en el procés de fabricació de materials compostos és la incorrecta homogeneïtzació de cada compost, per evitar aquest inconvenient en aquest TFG s'ha emprat un determinat dissolvent. Inicialment, s'han fet proves qualitatives mitjançant inspecció visual d'un total de tres dissolvents diferents: *aigua*, *etanol* i *acetona*. Les concentracions emprades per a realitzar aquest estudi han estat: 3Y-ZrO_2 y la 12Ce-ZrO_2 per separat i posteriorment amb una mescla amb un 15% en pes de 3Y-ZrO_2 i un 85% de 12Ce-ZrO_2 .

A més a més, també es vol comprovar si l'addició d'algunes gotes d'un material tensoactiu, com ara el Terpineol (Sigma Aldrich), a la dissolució té algun efecte en la velocitat de precipitació.

5.1.2. Procés de mesclat

Les mescles es fan en pots de plàstic i se'ls hi afegeix un 300% del pes del solut en forma de "Milling Balls" de ZrO_2 , per afavorir l'homogeneïtzació de la mescla, aquestes esferes tenen un diàmetre aproximat de 5 mm, veure **Figura 5.1**.



Figura 5.1. *Milling balls banyades en etanol.*

Per tal de que els diferents components es barregin correctament s'utilitza una Túrbula (Wab, veure **Figura 5.2**), un mesclador tridimensional que serveix per agitar i moure les mostres durant un temps determinat. En aquest TFG s'ha fixat a 24 h el temps de mesclat per a totes les mostres.



Figura 5.2. Túrbula amb els recipients on es duu a terme la mescla.

5.1.3. Evaporació del dissolvent

Un cop transcorregut el procés de mesclat, veure **secció 5.1.2**, és filtra la dissolució de $3\text{Y-ZrO}_2/12\text{Ce-ZrO}_2$ + etanol per separar les esferes de ZrO_2 del material desitjat. Posteriorment, s'evapora el dissolvent en un Rotavapor (Buchi, veure **Figura 5.3**). Més informació sobre el procediment d'operació del rotavapor es pot trobar en l'**Annex 1**.



Figura 5.3. Fotografia del rotavapor emprat per evaporar el dissolvent i d'aquesta manera obtenir la pols de la mescla desitjada. On (1) Baló, (2) Bany tèrmic.

5.1.4. Procés d'assecat

Posteriorment, s'introdueix la mescla amb un baix contingut de dissolvent dins de l'estufa Digitheat-TFT 2001253 (J.P. Selecta, veure **Figura 5.4**) que opera a una temperatura constant de 90 °C, amb l'objectiu d'evaporar/assecar el baix contingut de dissolvent retintut en el sòlid. El procés de assecat té una duració mínima de 12 h. A continuació, s'introdueix la mostra en un contenidor de plàstic i s'emmagatzema en dessecadors per evitar l'absorció d'aigua de la mescla i que aquesta s'aglomeri.

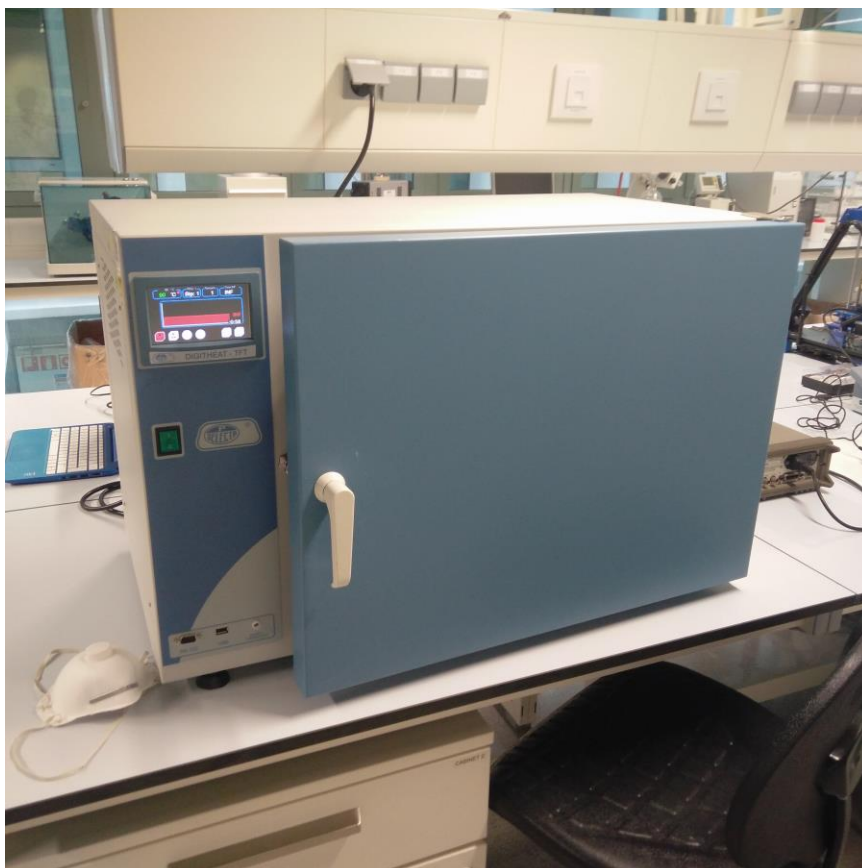


Figura 5.4. Estufa on es duu a terme el procés d'assecat.

5.1.5. Tamisat

Un cop es té el sòlid en òptimes condicions, s'ha de tamisar la mescla obtinguda per poder quedar-nos amb una distribució de mida de partícula màxima de 45 μm . Abans d'introduir la mescla en el procés de tamisat, la mescla es tritura de manera progressiva (lots de 50 g) mitjançant un morter d'àgata (veure **Figura 5.5**) i d'aquesta manera es facilita el procés posterior de tamisat.

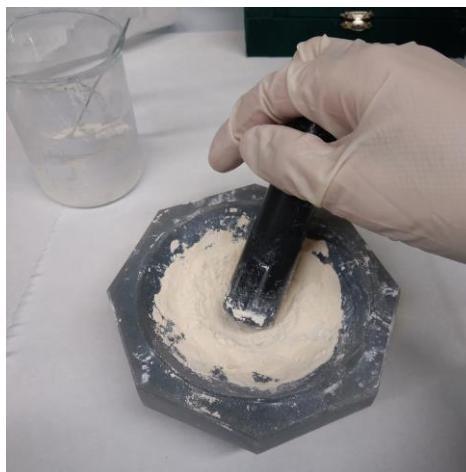


Figura 5.5. Morter d'àgata on és du a terme la trituració prèvia al procés de tamisat.

Posteriorment, una vegada s'ha triturat la mescla es pot tamisar. L'equip emprat es pot veure en la **Figura 5.6**. Tal com s'aprecia, el conjunt de tamisos estan ordenats de major ($\sim 250 \mu m$) a menor ($\sim 45 \mu m$) mida de partícula i a sota del tot es troba el dipòsit on s'emmagatzema la pols tamisada.



Figura 5.6. Tamisos col·locats un sobre l'altre amb una agitadora en la part inferior per facilitar el procés de tamisat.

Les condicions de tamisat és troben recollides en la **Taula 5.2**.

Taula 5.2. Condicions del procés de tamisat.

Temps (min)	Potència (%)	Mida partícula (μm)
20	80	45

5.1.6. Compactació

Una vegada s'ha assolit la mida de partícula desitjada, es procedirà a la compactació de la pols en forma de disc amb les següents dimensions (diàmetre de 1,85 mm i un gruix de 0,34 mm). Per a aquest procés s'ha emprat una compactadora elèctrica CIP-YLJ-20TA (MTI Corporation, veure **Figura 5.7**).

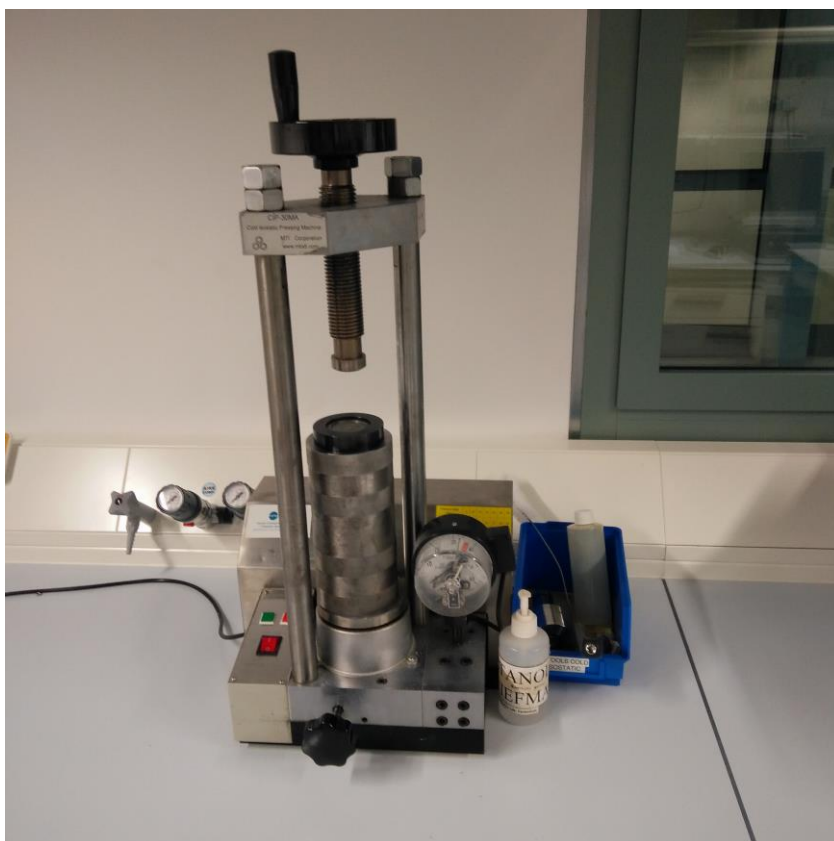


Figura 5.7. Vista general de la compactadora elèctrica emprada per fer la compactació tant uniaxial com isostàtica.

Amb aquests disc es pretén realitzar tant la caracterització microestructura com la mecànica, així com la degradació hidrotèrmica per a cada condició d'estudi. El procés de compactació es duu a terme en dos passos:

- (1) **Compactació uniaxial:** S'introdueixen 3 g de la mescla en qüestió dins del motlle metàl·lic de compactació. En aquest procés se li aplica una pressió constant de 8 bars durant 30 s. Posteriorment, es pot retirar la pastilla de l'interior del motlle (veure **Figura 5.8**). L'objectiu principal d'aquest procés es poder conferir a la pols una preforma determinada que ens permeti poder-la manipular. Cal destacar que en aquesta etapa la quantitat màxima de mostres a compactar és d'una.

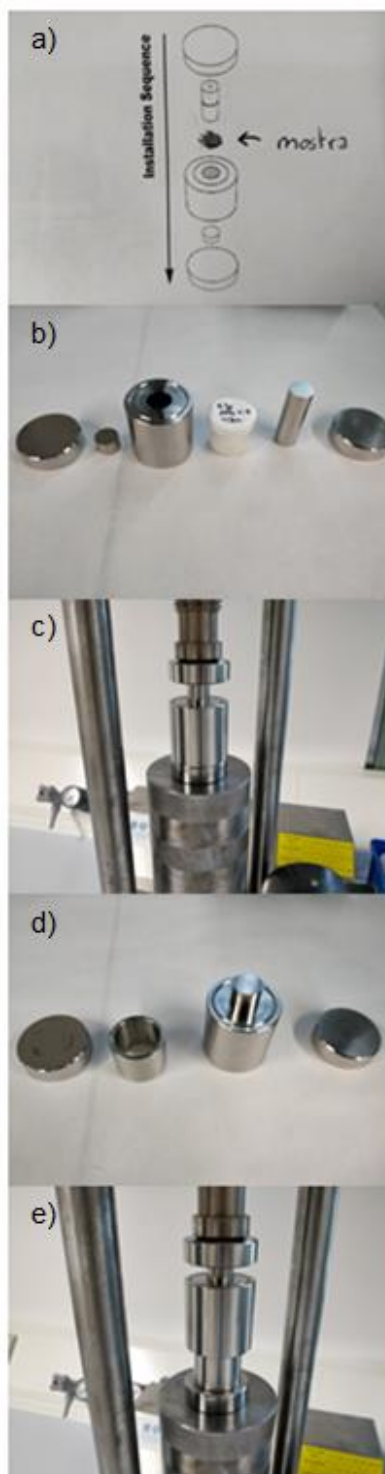


Figura 5.8. Procés de compactació pas per pas a) Esquema del muntatge, b) Peces ordenades d'esquerra a dreta en l'ordre en el que han d'anar muntades en el procés de compactació, c) Muntatge per dur a terme la compactació, d) Peces ordenades d'esquerra a dreta en l'ordre en el que han d'anar muntades en el procés de desemmotllament i e) Muntatge per a dur a terme el desemmotllament.

- (2) **Compactació isostàtica:** Les mostres compactades uniaxialment i correctament segellades, s'introdueixen en l'interior del contenidor (veure num. 1 en **Figura 5.9**) que es troba ple d'oli, el qual s'encarrega de compactar isostàticament les peces compactades uniaxialment. Aquest procés de compactació es fa a 30 bars de pressió durant 1 min. Cal destacar que en aquesta etapa la quantitat màxima de mostres a compactar és de cinc cada vegada.



Figura 5.9. Muntatge de la compactació isostàtica.

Una vegada s'ha finalitzat el procés de compactació és recomanable sinteritzar les mostres. En cas de no ser possible, es recomana emmagatzemar les pastilles compactades (també conegudes com pastilles en verd) a l'interior de l'estufa a 90 °C o en l'interior d'un dessecador per tal d'evitar que les mostres s'hidratin.

5.1.7. Sinterització

Posteriorment, mitjançant el procés de sinterització, es pretén:

- (1) *Que la peça sigui manipulable sense que es trenqui (permeti polir-la per tal d'avaluar les seves propietats mecàniques),*
- (2) *Adquirir les dimensions finals requerides i*
- (3) *Obtenir la màxima densitat i menor porositat possible.*

El procés de sinterització s'ha realitzat a 1450 °C per tal d'assegurar-nos que majoritàriament la mostra obtinguda presentava una estructura tetragonal. La **Figura 5.10** mostra una representació esquemàtica del tractament tèrmic dut a terme.

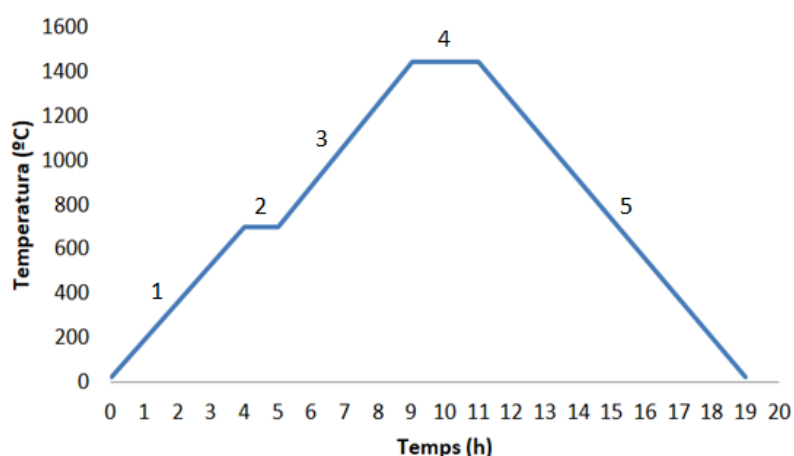


Figura 5.10. Cicle de sinterització.

A continuació es descriuen de manera detallada les diferents etapes per tal de realitzar el procés de sinterització d'aquestes peces:

- (1) Escalfament fins a 700 °C a una velocitat constant de $2,8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- (2) Isoterma durant 1 h.
- (3) Escalfament fins a 1450 °C a una velocitat constant de $3,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- (4) Isoterma durant 2 h i
- (5) Refredament fins a temperatura ambient.

5.1.8. Preparació superficial

Una vegada les peces han estat sinteritzades, s'ha de dur a terme la preparació superficial per tal de poder caracteritzar-les tant microestructural com mecànicament. Aquest procés de preparació s'ha realitzat mitjançant un procés de polit mecànic.

El procés de polit, s'ha realitzat en una polidora **Labopool 5** (Struers, veure **Figura 5.11**) emprant diferents panys polit (veure **Figura 5.12**). En funció del drap que s'utilitza canvien tant les condicions de polit (velocitat i temps) com els lubricants a utilitzar. En la **Taula 5.3**, es resumeix el procés de polit emprat per a la preparació superficial de les mostres.

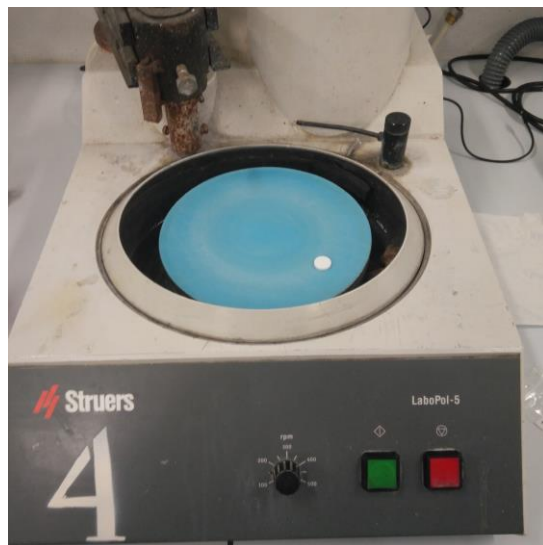


Figura 5.11. Imatge de la polidora Labopool 5 emprada per condicionar la superfície de les mostres sinteritzades.



Figura 5.12. Panys de polir així com els lubricants de polir emprats per realitzar la preparació superficial de les mostres.

Taula 5.3. Condicions en les que s'ha dut a terme el procés de polit.

Ordre	Mida gra (μm)	Lubricant	Velocitat (rpm)	Acabat	Temps (min)
1	220	Aigua	300	Desbast	15
2	30	Diamant 30 μm	150	Polit	
3	6	Diamant 6 μm			
4	3	Diamant 3 μm			

Una vegada realitzat el protocol de polit resumit en la **Taula 5.3**, les diferents mostres ja estan llestes per a dur a terme tant l'estudi de la microestructura com el mecànic.

5.2. Caracterització microestructural

5.2.1. Mesura de densitat: Principi d'Arquímedes

Per tal de dur a terme la mesura de les densitats de cadascuna de les mostres, s'ha utilitzat una balança XS205 (Mettler Toledo, veure **Figura 5.13**) que es basa en el principi d'Arquímedes per tal d'obtenir la densitat de la mostra a determinar. Per això, s'ha de mesurar la mostra en sec i més endavant submergida en un líquid, que en aquest cas és aigua destil·lada, amb la diferència de pes d'aquestes dues mesures es pot obtenir la densitat a partir de l'**equació 5.1**.

$$(5.1) \quad \frac{\rho_m}{\rho_w} = \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{aire}} - m_{\text{aigua}}}$$

on ρ_m és la densitat de la mostra, ρ_w és la densitat de l'aigua, m_{aire} és la massa de la mostra en sec i m_{aigua} és la massa de la mostra submergida.

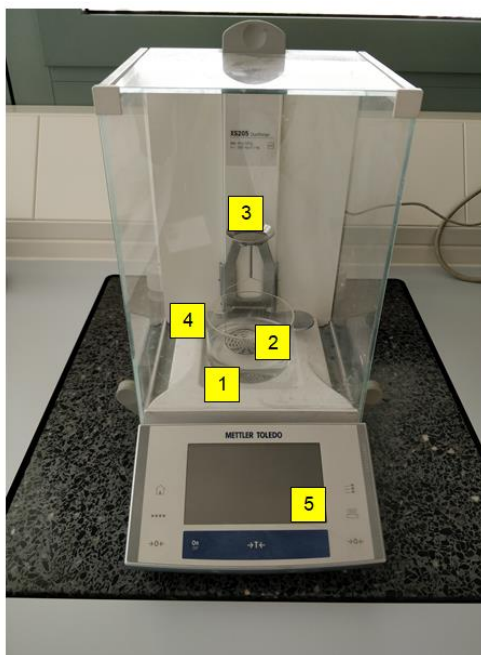


Figura 5.13. Balança amb tot el muntatge necessari per a dur a terme la mesura de densitats amb el principi d'Arquímedes. (1) Recipient amb aigua destil·lada, (2) Zona de pesada submergida, (3) Zona de pesada en sec, (4) Suport del muntatge per a la mesura de densitats i (5) Lector LCD.

5.2.2. Difracció de raigs

La difracció de raigs X (XRD, X-ray diffraction) és un mètode no destructiu, que té una profunditat de penetració baixa (~ un parell de micres), de manera que només ens permet analitzar la superfície de la mostra. Els raigs X s'utilitzen bàsicament per determinar la composició de les mostres, així com la fase en la que es troben (en el nostre cas t , m , c).

El principi dels XRD es basa en la interacció amb el material, un feix de llum monocromàtica difracta en la direcció característica d'una família de pla reticular, l'angle de difracció canvia en funció de la fase i la intensitat en funció de la quantitat d'aquesta fase.

Mitjançant l'angle de difracció i la intensitat de la difracció, registrats per un detector, es pot construir una gràfica de la intensitat en funció de l'angle. En aquesta gràfica s'aprecien els pics característics del material, de manera que si se saben els pics característics dels components dels que està format el material i de les seves fases, es pot determinar la seva estructura. Aquest anàlisi, s'ha realitzat utilitzant un difractòmetre D8 (Bruker AXS, veure **Figura 5.14**). A la **Taula 5.4** es resumeixen les condicions emprades per realitzar aquest experiment.

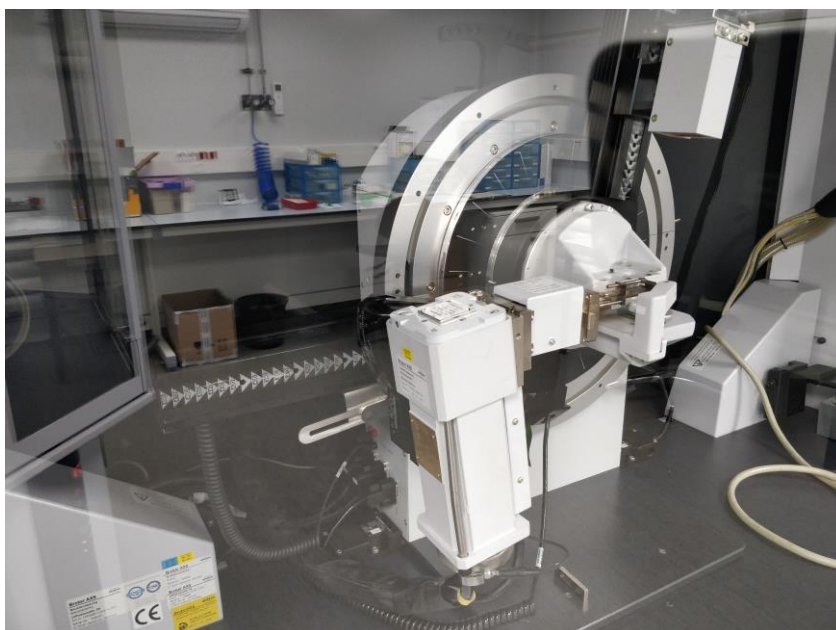


Figura 5.14. Difractòmetre duent a terme l'anàlisi d'unes mostres.

Taula 4.4. Condicions emprades en l'XRD.

2θ inicial (°)	2θ final (°)	Step (pas)	Velocitat escàner
20	90	0,02	1

5.3. Caracterització mecànica

5.3.1. Duresa

Per mesurar la duresa del material s'ha decidit fer servir el mètode de duresa Vickers. Aquest mètode es basa en fer una indentació amb un penetrador de diamant amb forma de piràmide i un angle de 136° , pertinent al duròmetre Emcotest-DS251463 (Izasa Scientific, veure **Figura 5.15**). Per tal de poder comparar els resultats, s'ha decidit fer servir una càrrega de 10 kgf (HV10), un valor força habitual quan es treballa amb aquest tipus de materials ceràmics.



Figura 5.15. Imatge general del duròmetre emprat per realitzar la caracterització mecànica de les mostres d'estudi.

Amb la petjada residual induïda sobre la superfície, es poden mesurar les diagonals obtingudes al indentar la mostra, tal com s'indica a la **Figura 5.16**.

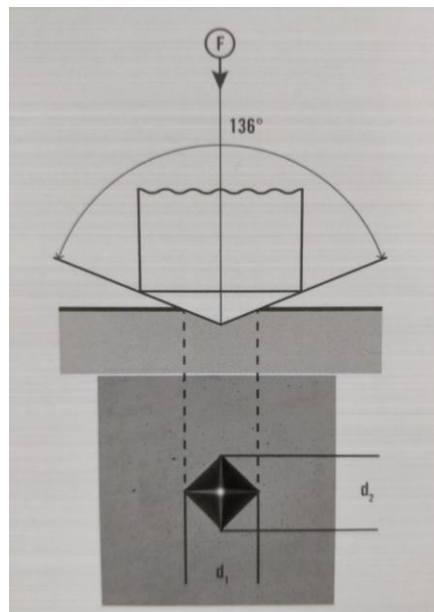


Figura 5.16. Esquema general del procés d'indentació (part superior). En la part inferior, s'observa l'empremta residual on d_1 i d_2 son paràmetres geomètrics de l'indentació que seran emprats per determinar la duresa del material mitjançant l'equació 5.2 (w5).

Per observar les empremtes residuals es fa servir el microscopi BX41M (Olympus, veure **Figura 5.17**) i un ordinador, amb el qual es prenen les imatges de les indentacions residuals. Posteriorment, amb un post-anàlisis, es determina el valor de d_1 i d_2 per a cada empremta residual.



Figura 5.17. Microscopi òptic emprat per observar les empremtes residuals.

Gràcies a aquestes fotografies i a l'ajuda del programa ImageJ es pot mesurar la longitud de les diagonals tal com s'ha explicat anteriorment. Sabent la mitjana de la longitud de les diagonals, així com el valor de la força aplicada es pot obtenir el valor de duresa Vickers gràcies a l'**equació 5.2**:

$$(5.2) \quad HV \cong 0,189 \frac{F}{d^2}$$

on HV es la duresa Vickers, F es la força aplicada i d es la longitud aritmètica de les diagonals, $(d_1 + d_2)/2$.

5.3.2. Tenacitat de fractura

En el cas de la tenacitat de fractura (K_{IC}), el procediment a seguir és molt semblant al que ja s'ha explicat en la **secció 5.3.1** però en aquest cas s'aplica una càrrega de 30 kgf en comptes de 10 kgf, ja que a aquesta darrera càrrega no es poden induir esquerdes en el vèrtex de la indentació mentre que a una càrrega major aquestes es propaguen establenent sent òptimes per poder determinar la K_{IC} Niihara a partir de les **equacions 5.3 i 5.4**:

$$(5.3) \quad K_{IC} = \beta \sqrt{\frac{FH_v}{4L}}$$

$$(5.4) \quad \beta = 0,025 \left(\frac{E}{H_v} \right)^4$$

on K_{IC} és la tenacitat de fractura, F és la càrrega aplicada, H_v és la duresa Vickers (veure **secció 5.3.1**), L és la longitud de l'esquerda (veure **Figura 5.18**) i E és el Mòdul de Young.

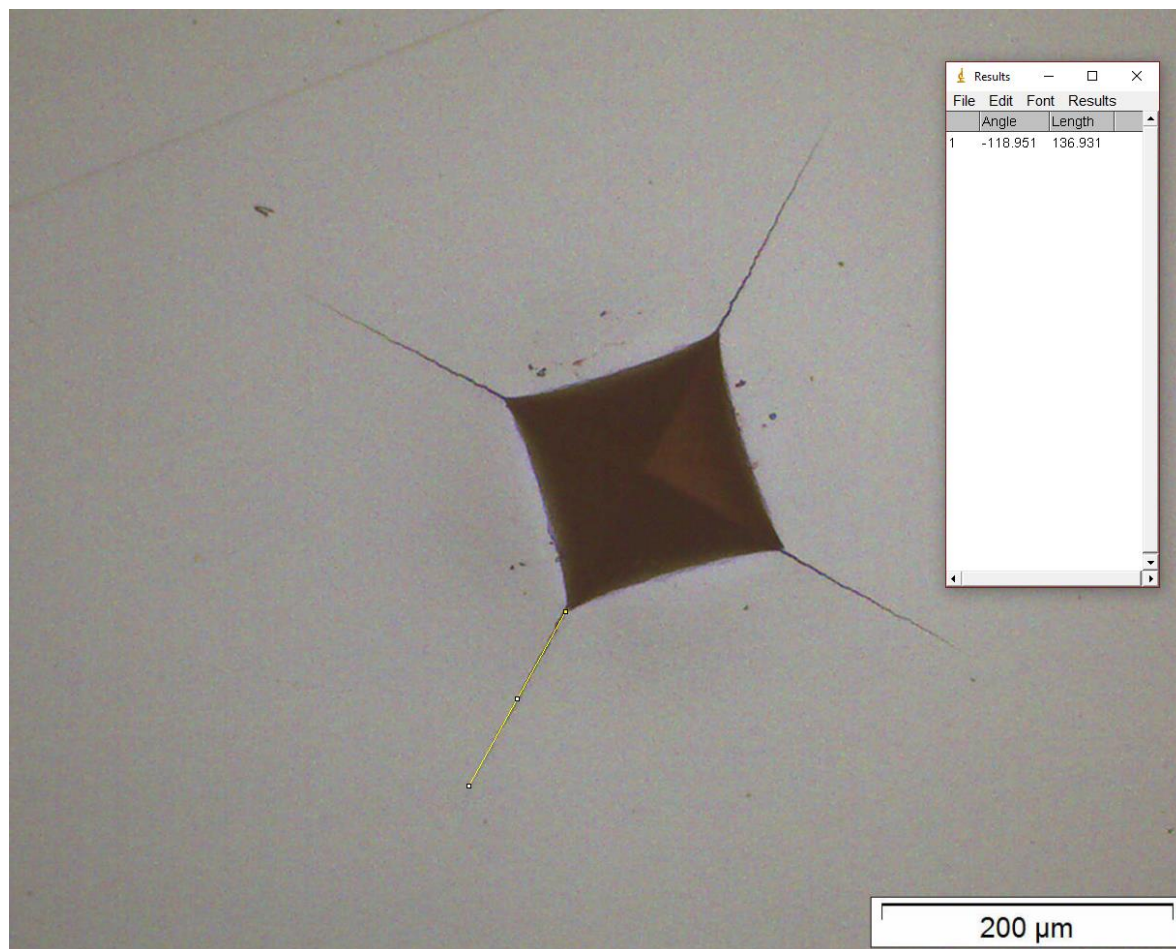


Figura 5.18. Exemple de la mesura de la longitud d'una esquerda generada al aplicar una càrrega de 30 kgf a una mostra al 65 % en pes de cèria.

5.4. Degradació hidrotèrmica

Com ja s'ha mencionat a la **secció 4.1.1**, la Y-TZP en determinades condicions és molt sensible a la presència d'aigua, ja sigui en forma líquida o vapor, ja que això pot induir a una transformació de fase, $t \rightarrow m$. Aquesta transformació també coneguda com a LTD s'inicia a la superfície del material i indueix microesquerdes intergranulars degut al canvi de volum que acompanya aquesta transformació de fase. Per això es vol comprovar experimentalment quin és l'efecte de l'addició de cèria a la Y-TZP.

Com que aquest fenomen és molt acusat a una temperatura de entre 100 i 300 °C s'ha decidit dur a terme l'experiment a una temperatura de 140 °C i a una pressió de 2 bar. Per a fer-ho s'ha fet servir un autoclau AG CH-Uster (Buchi, veure **Figura 5.19a**) on es dipositen les mostres i un escalfador elèctric Julabo 4 (Julabo, veure **Figura 5.19b**) que s'encarrega de fer que a l'interior de l'autoclau s'arribi a la temperatura desitjada.



Figura 5.19. Esquema general de l'equip emprat per degradar hidrotèrmicament les mostres d'estudi. (a) Vista general de l'autoclau on es col·loquen les mostres a degradar i (b) Escalfador i regulador elèctric de la temperatura.

Segons l'article publicat per Chevalier *et al.* (Chevalier *et al.* 2007) cada hora transcorreguda a elevada temperatura i pressió, equival a 3-4 anys de degradació dins del cos humà, conegut com assajos *in-vivo*. Tenint això en compte s'ha decidit dur a terme un tractament de 60 hores per garantir que un implant fet amb aquest material pugui aguantar tota la vida d'una persona, a més a més, com que la cèria fa el material molt resistent, si la duració del tractament fos molt curta, probablement no s'apreciaria res.

Posteriorment, mencionar que el temps comença a contar a partir de la purga d'aigua i vapor que es duu a terme quan l'autoclau arriba als 100 °C.

Finalment, les mostres en que s'ha realitzat la degradació hidrotèrmica, s'han polit (veure **secció 5.1.8**), observat microestructuralment mitjançant XRD (veure **secció 5.2.2**) i s'han avaluat les propietats mecàniques de duresa (veure **secció 5.3.1**) i tenacitat de fractura (veure **secció 5.3.2**) amb l'objectiu de comparar-ho amb el material sense degradar.

6. Resultats

6.1. Preparació de les mostres

6.1.1. Elecció del dissolvent

Tal i com s'ha explicat a la **secció 5.1.1**, es vol treballar amb una mescla de 3Y-ZrO_2 (TZ-3YSB-E, Tosoh Corporation) i 12Ce-ZrO_2 (CEZ-12-1, Daiichi Kigenso) per tal d'extreure les millors propietats de cadascun. El principal problema que presenten aquests materials és la correcta homogeneïtzació de la mescla degut a que ambdós materials presenten diferent potencial Z, cada material té un temps de precipitació diferent. Per aquest motiu l'elecció d'un dissolvent adequat és clau per obtenir una mescla homogènia.

En aquest cas s'ha decidit partir de 3 dissolvents que acostumen a estar presents en la majoria de laboratoris, els dissolvents emprats són: *aigua, etanol i acetona*.

Per a dur a terme l'estudi, s'ha decidit veure com es comporten els materials de partida per separat (12Ce-ZrO_2 i 3Y-ZrO_2), per a més endavant analitzar la mescla en conjunt.

En primera instància s'ha procedit a analitzar la 12Ce-ZrO_2 , per això s'han agafat diferents mostres amb la mateixa quantitat de solut i s'han depositat en pots de plàstic, a aquests pots se'ls hi ha afegit la mateixa quantitat dels diferents dissolvents i un cop estaven totes llestes s'han mesclat amb un SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K (Hauschild Engineering, veure **Figura 6.1**) a 3500 rpm durant 1 min.



Figura 6.1. SpeedMixer en el procés de mesclat.

Un cop passat aquests temps s'ha procedit a treure les mostres i analitzar qualitativament quina era la que trigava més temps en precipitar, aquest procediment s'ha repetit 3 vegades i en totes elles la mostra que més temps ha aguantat en dissolució ha sigut la de H_2O , molt propera però ha estat la d'etanol.

Aquest procediment s'ha repetit per a la 3Y-ZrO_2 però en aquest cas el dissolvent que millors resultats presenta és l'etanol, amb clara diferència respecte als altres.

Finalment s'ha dut a terme la prova amb una mescla del 15% en pes de 3Y-ZrO_2 i un 85% de 12Ce-ZrO_2 . El resultat de la qual a tornat a donar com a millor dissolvent l'etanol.

En base als resultats obtinguts s'ha decidit utilitzar l'etanol com a dissolvent ja que era el que millor resultats presentava en conjunt.

6.1.2. Addició de tensoactiu

En aquesta secció, es volia comprovar si el fet d'afegir un tensoactiu (Terpineol, Sigma Aldrich) tenia algun efecte positiu pel que respecta a la solubilitat de la mescla. Per això, es van preparar mostres de 10 g en pes amb la següent composició, 15% en 3Y-ZrO_2 i un 85% de 12Ce-ZrO_2 , utilitzant en totes elles etanol com a dissolvent tal com s'havia comentat en la **secció 6.1.1**.

Es van preparar un total d'11 mostres amb una quantitat variable de gotes de Terpineol afegides a la mostra, tal com s'indica a la **Taula 6.1**.

Taula 6.1. Quantitat de Terpineol afegida en cada mostra.

Mostra	Número de gotes
1	0
2	1
3	2
4	3
5	4
6	5
7	10
8	20
9	30
10	40
11	50

Un cop es tenien preparades es va procedir a dur a terme el mateix estudi que en la **secció 6.1.1**.

Amb l'addició màxima de tensoactiu, visualment es va observar que la solubilitat de la dissolució anava augmentant, però a partir d'aquest punt, la quantitat de Terpeneol afegida no tenia cap efecte i la solubilitat pràcticament es mantenia constant. A més a més, es va veure que un cop se sobrepassaven les 10 gotes, hi havia una quantitat de Terpeneol que no es mesclava i quedava flotant. Per tant, es podria deduir que a partir d'aquestes 10 gotes s'arribava al límit de solubilitat del tensoactiu i que per això no tenia cap efecte l'addició de més gotes arribat un cert punt.

6.2. Densitat

En base als resultats obtinguts presents a l'**Annex 2**, s'ha elaborat la **Figura 6.1** on s'observa la densitat determinada per Arquímedes en funció del contingut de 12Ce-ZrO_2 .

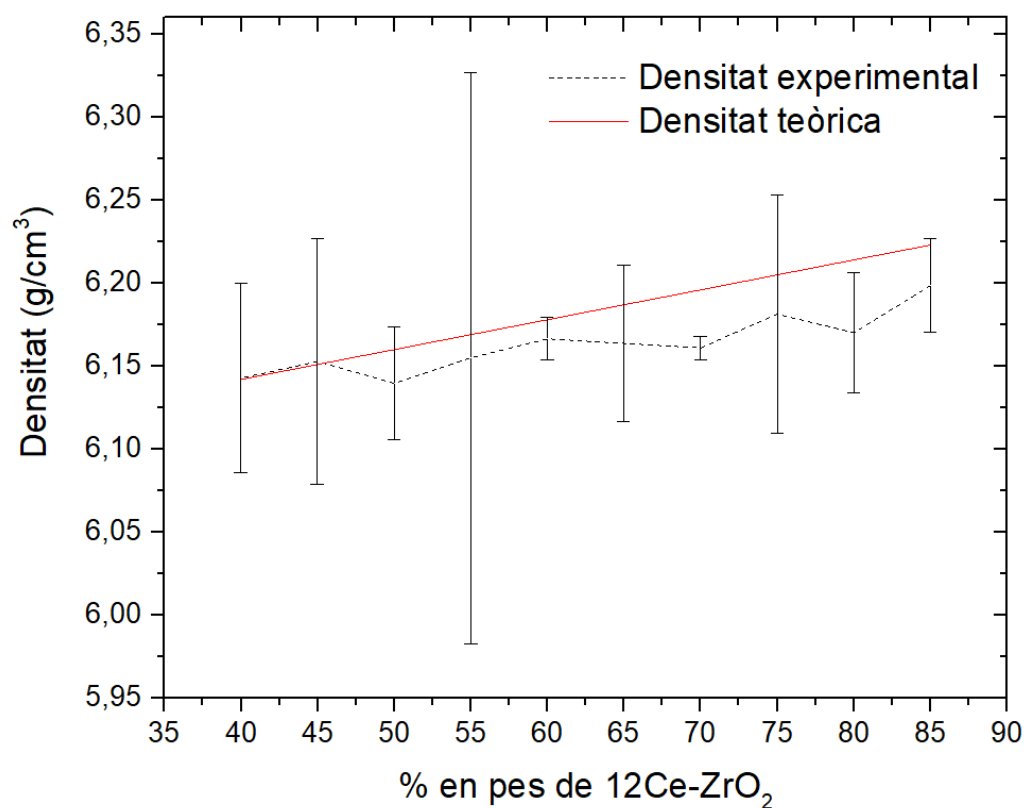


Figura 6.1. Representació gràfica de les densitats teòrica i experimental.

En aquesta gràfica es pot apreciar que en tots els casos la densitat teòrica s'apropa molt a la experimental, segurament, això es degut al fet de que tant la 12Ce-ZrO_2 com la 3Y-ZrO_2 tenen densitats molt semblants, de 6,25 i 6,07 g/cm^3 respectivament. Per això, en dur a terme una mescla homogènia d'ambdues, sembla lògic que la densitat experimental s'assembli en gran mesura a la teòrica.

També es pot apreciar que per a una concentració del 50 % o superior, la densitat mitjana obtinguda experimentalment és sempre menor que la teòrica. Aquest efecte es pot atribuir a una mala homogeneïtzació de la mescla, el qual augmenta el percentatge de porositat, tot disminuint la densitat.

A més a més, sobretot per a la concentració del 50 % i no tant per a les del 75, 45 i 40 %, es pot veure un interval de confiança molt ampli, com a conseqüència de la variabilitat que presenta la densitat de les diferents pastilles per a una mateixa composició química. En aquests casos es podria dir que el procés de compactació i sinteritzat juga un paper fonamental en quant a la densitat induint a una enorme variabilitat dels resultats experimentals.

També és important mencionar que encara que les pastilles del 40 i 45 % hagin donat un valor mitjà de densitat superior al teòric (la qual cosa és impossible), com que l'interval de confiança es bastant ampli i pot baixar per sota de la línia de densitat teòrica, és podria dir que hi ha associat un error experimental a l'hora de mesurar les densitats, ja sigui humà, aleatori o intrínsec de la pròpia bàscula.

Finalment, mencionar que els resultats experimentals, tal com s'observa en la **Figura 6.1**, segueixen la tendència de la densitat teòrica. Per a mostres amb unes composicions baixes de 12Ce-ZrO_2 , els valors experimentals i teòrics son molt similars i a mesura que s'augmenta la concentració de 12Ce-ZrO_2 la densitat teòrica va prenent valors més elevats que l'experimental.

6.3. Difracció de raigs X

Les **Figures 6.2 a 6.6** mostren els espectres de difracció de raigs X (XRD) per a les mostres d'estudi.

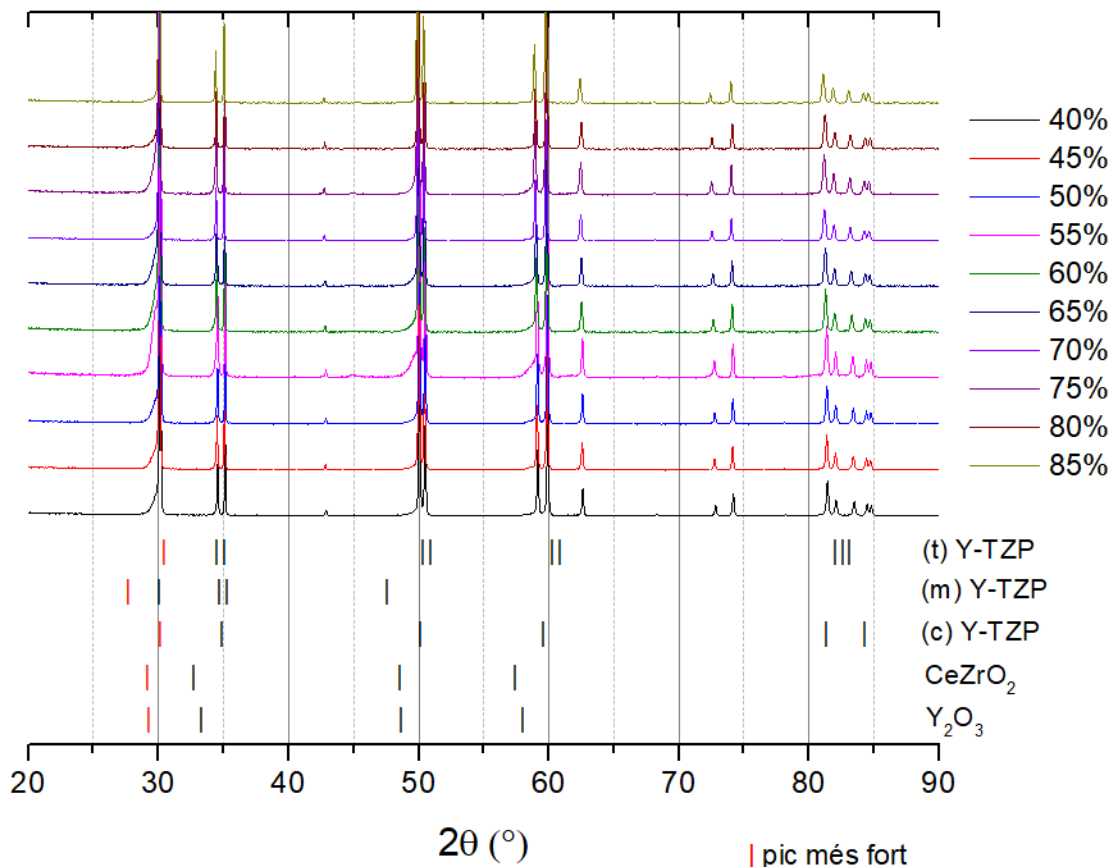


Figura 6.2. Espectres de XRD de les diferents mostres estudiades en el TFG.

Prenent com a referència el que es veu a la **Figura 6.2**, es pot apreciar que encara que la composició de les diferents mostres canviï, totes presenten els mateixos pics, independentment de quina sigui la concentració d'aquestes.

Tal com s'aprecia en l'espectre, a un $2\theta \sim 30^\circ$, apareix el pic més intens, el qual correspon a la fase tetragonal. Aquest resultat posa de manifest que majoritàriament les mostres realitzades en aquest TFG presenten una estructura tetragonal. Tot sembla indicar que les mostres contenen principalment una fase tetragonal (*t*) ja que tots els seus pics característics apareixen a les diferents mostres, es podria considerar que no hi ha hagut transformació de fase ($t \rightarrow m$) ja que el seu pic no apareix en l'espectre de raig X, així com un dels seus característics que no té en comú amb el de la fase *t*.

En principi no hi hauria d'haver Y-TZP amb una estructura cúbica; el problema és que costa molt d'identificar-la, ja que els pics d'aquesta fase coincideixen amb els de la fase tetragonal.

En el cas de la Cèria y la Ítria ocorre el mateix que s'ha mencionat amb la Y-TZP en fase c, tots els seus pics coincideixen o són molt propers als de Y-TZP (t), la qual cosa té bastant de sentit ja que la Y-TZP presenta elements en comú tant amb la Ítria com amb la zircònia, les quals haurien d'estar presents en les mostres estudiades.

A continuació s'examinarà la diferència entre les mostres abans i després de la degradació hidrotèrmica, la qual només s'ha aplicat a les pastilles amb una concentració igual o superior al 70 %, ja que segons (Nakahira *et al.* 2006) a partir d'un 80 % les propietats mecàniques cauen dràsticament i per tant, ja no interessa avaluar la degradabilitat de les mostres.

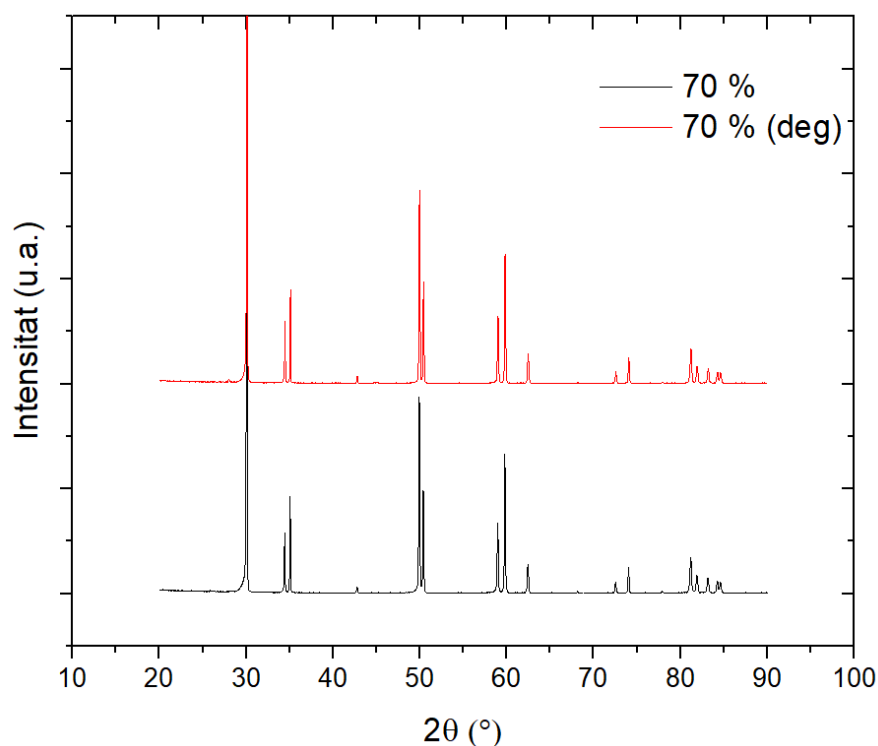


Figura 6.3. Comparativa dels pics per a una concentració del 70 % abans (negre) i després de degradar hidrotèrmicament (vermell).

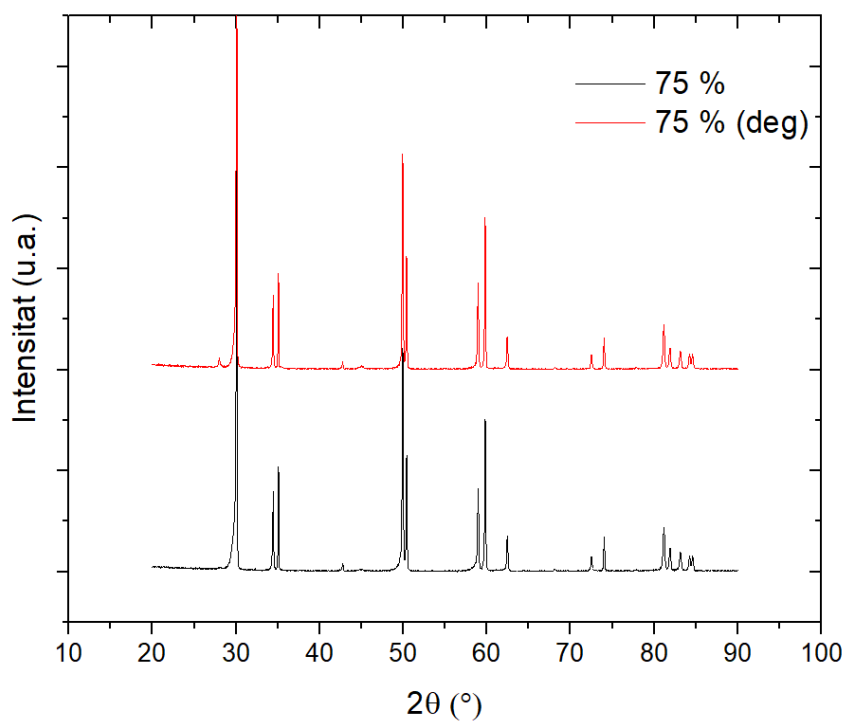


Figura 6.4. Comparativa dels pics per a una concentració del 75 % abans (negre) i després de degradar hidrotèrmicament (vermell).

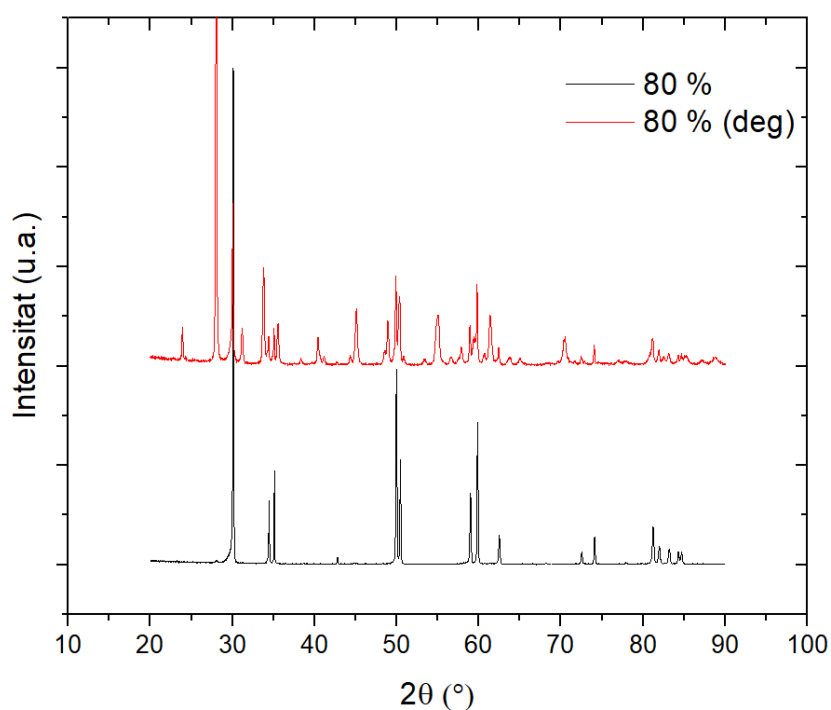


Figura 6.5. Comparativa dels pics per a una concentració del 80 % abans (negre) i després de degradar hidrotèrmicament (vermell).

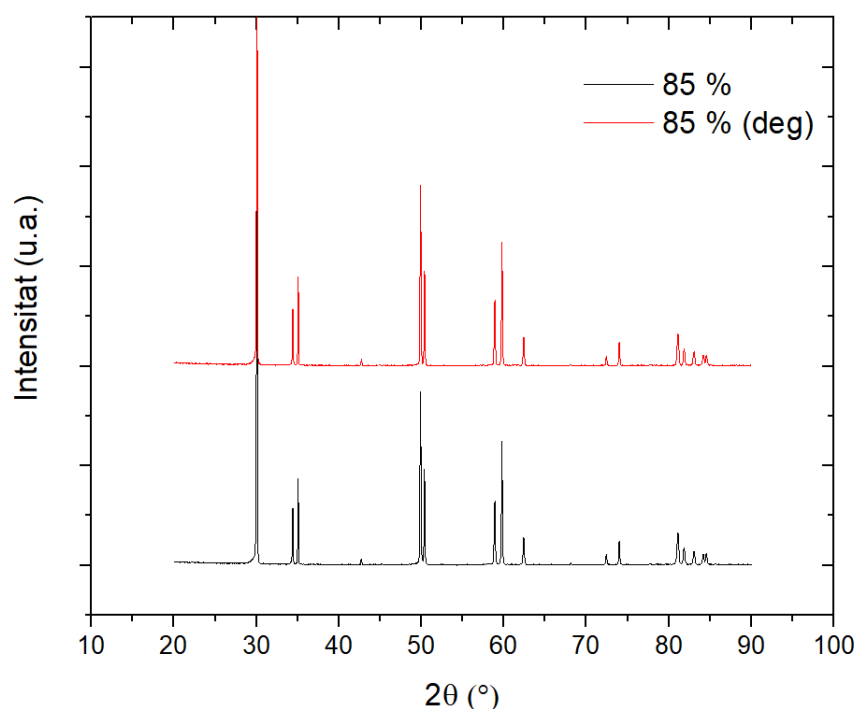


Figura 6.6. Comparativa dels pics per a una concentració del 85% abans (negre) i després de degradar hidrotèrmicament (vermell).

A les **Figures 6.3, 6.4 i 6.6** no es pot apreciar cap canvi significatiu entre la mostra abans i després de degradar, ja que els seus pics de l'espectre apareixen en la mateixa posició abans i després de realitzar la degradació.

Per contra, a la **Figura 6.5**, la qual fa referència a la mostra amb una composició del 80 %, es poden apreciar dos canvis importants:

- S'ha produït un desplaçament d'uns $2-3^\circ$ del pic més intens, coincidint d'aquesta manera amb el pic més fort característic del Y-TZP (m). Per tant, es podria afirmar que s'ha produït un canvi de fase $t \rightarrow m$.
- Es pot apreciar l'aparició de soroll, aquest pot ser degut al fonament en el que es basen els XRD. Tal com s'ha comentat a la **secció 5.2.2**, el mètode XRD duu a terme el seu estudi a la superfície de la mostra. Fins i tot abans de dur a terme la degradació, la mostra del 80% presentava un acabat pitjor que el de la resta de mostres, cosa que semblava indicar que la mostra no s'havia barrejat correctament, el fet de sotmetre la mostra a degradació hidrotèrmica deu haver incrementat aquest problema fent que la superfície encara estigués en pitjor estat i que aparegués tant de soroll en l'anàlisi XRD.

6.4. Duresa

En base a les dades recollides a l'Annex 3, s'han elaborat les Figures 6.7 i 6.8.

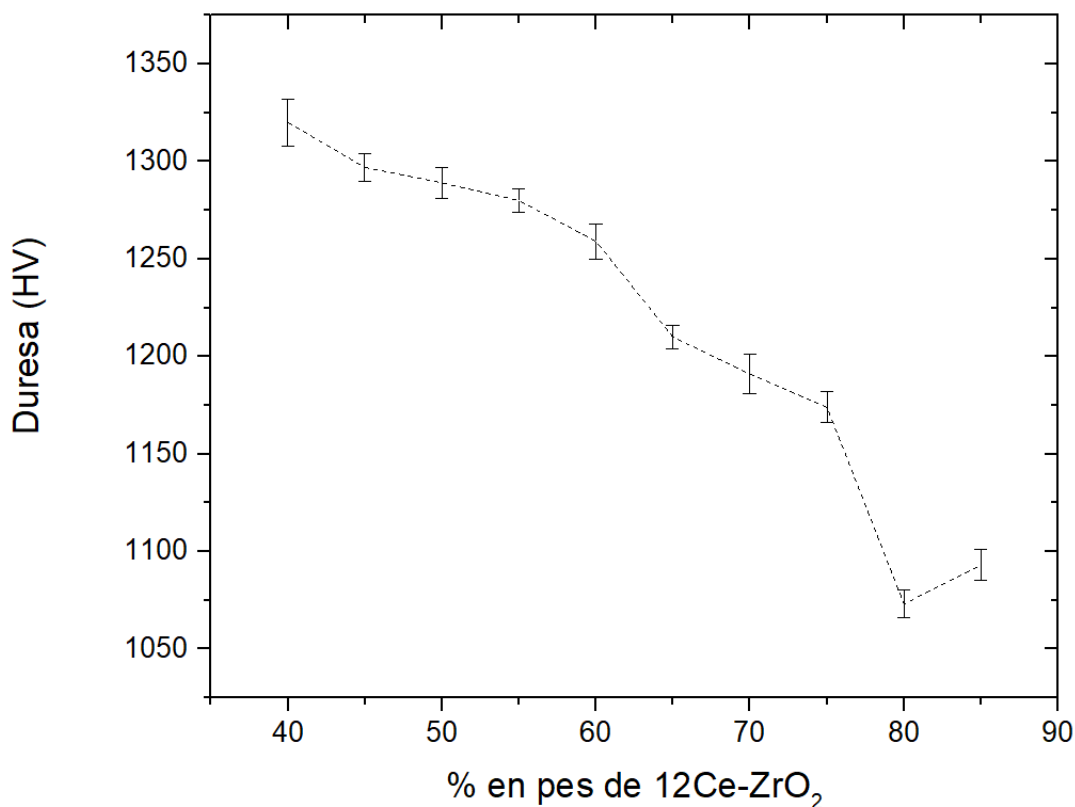


Figura 6.7. Duresa en funció de la concentració previ a tractament de degradació.

Tal i com es pot apreciar a la **Figura 6.7**, la duresa segueix una tendència decreixent aproximadament lineal a mesura que augmenta el contingut en cèria, a excepció del punt que correspon a una concentració del 80 % en cèria. Com s'ha comentat anteriorment a la **secció 6.3**, sembla que les mostres realitzades a aquesta concentració no s'acaben de mesclar correctament, cosa que fa que s'allunyin de la tendència general que segueixen les altres mostres i que presentin pitjors propietats, tal com es pot apreciar a la **Figura 6.7**, on presenta un valor molt més baix del que s'esperaria.

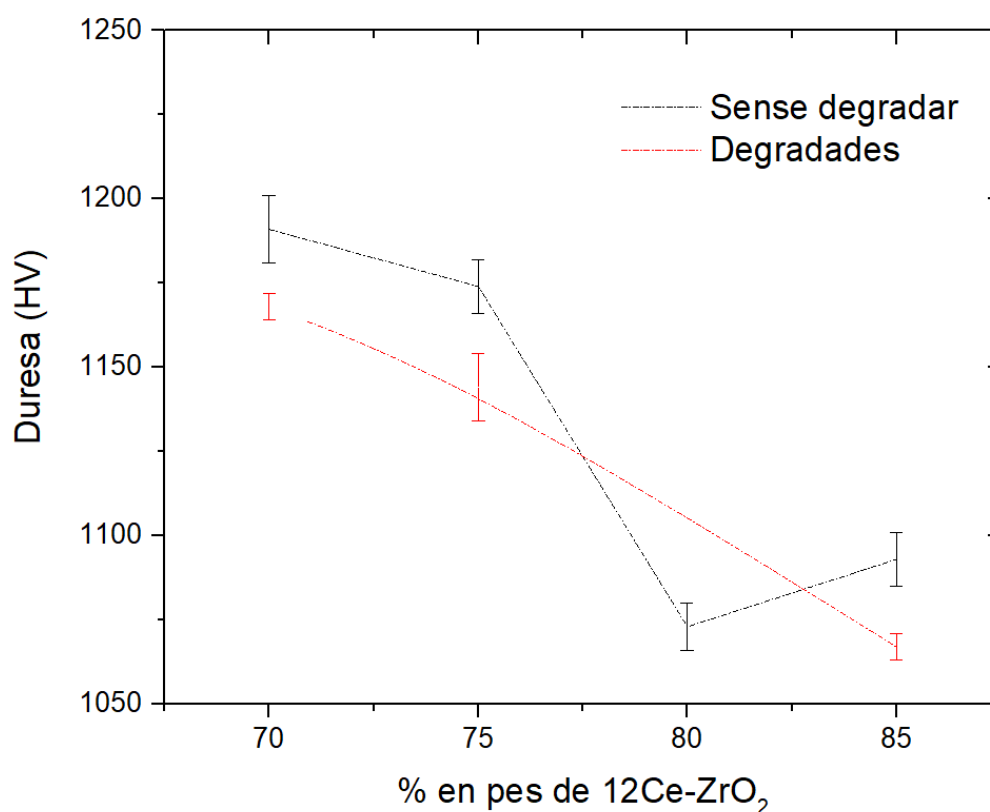


Figura 6.8. Comparació entre les mostres abans i després d'estar sotmeses a un procés de degradació hidrotèrmica.

Tal com s'observa en la **Figura 6.8**, es pot apreciar que quan les mostres se sotmeten a un tractament de degradació hidrotèrmica, la duresa baixa de l'ordre d'uns 50 HV, independentment de la concentració, a excepció de la mostra del 80 %. Aquesta reducció és deguda a la transformació de fase que té lloc en el material i a la presència de la fase monoclinica en la superfície del material.

En la zona confrontant a l'empremta residual, presenta "chipping", fet que produïa una incorrecta mesura de la duresa. Per tant, la pèrdua de duresa ha sigut molt més gran que en els altres casos i tampoc cal arribar a quantificar-la d'una manera exacta ja que està fora de l'abast del TFG.

6.5. Tenacitat de fractura

En base als resultats obtinguts a l'Annex 4, s'han elaborat les Figures 6.9 i 6.10.

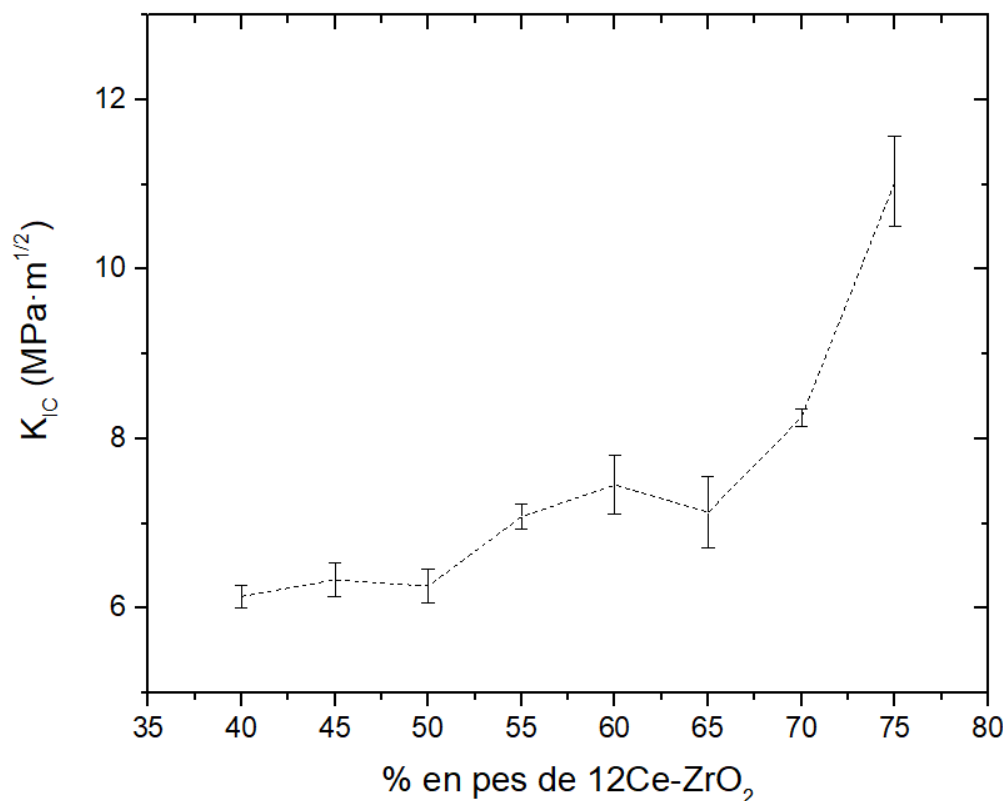


Figura 6.9. Anàlisi de la tenacitat de les mostres a diferents concentracions mitjançant el mètode Niihara.

En la **Figura 6.9** es pot apreciar que en aquest cas ocorre exactament el contrari que amb la duresa, a mesura que augmenta la concentració, augmenta la tenacitat del material. No només això sinó que sembla seguir una tendència exponencial, és a dir, que a partir d'una concentració de cèria superior al 65 % en pes, aquest paràmetre mecànic augmenta considerablement. És aquest el motiu pel qual no hi ha dades pel que respecta a les concentracions del 80 i 85 %, la tenacitat del material era tan gran que aquesta no es podia mesurar pel mètode de les indentacions, principalment perquè les esquerdes eren molt petites. Per tant, com és conegut; materials amb una elevada duresa són materials poc tenaços ja que tenen una fractura fràgil.

Tal i com s'observa en la **Figura 6.10**, a partir d'una concentració del 70 %, es comencen a notar els efectes de la degradació. Mostres del 85 % que abans ni apareixien en el gràfic

degut al seu elevat valor, ara, tot i presentar un valor bastant gran, aquest es pot quantificar. Per contra, com ja s'ha mencionat reiterades vegades, la mostra del 80 % ha passat de ser tant tenaç que no es podia mesurar a que ocorri el mateix degut al seu baix valor.

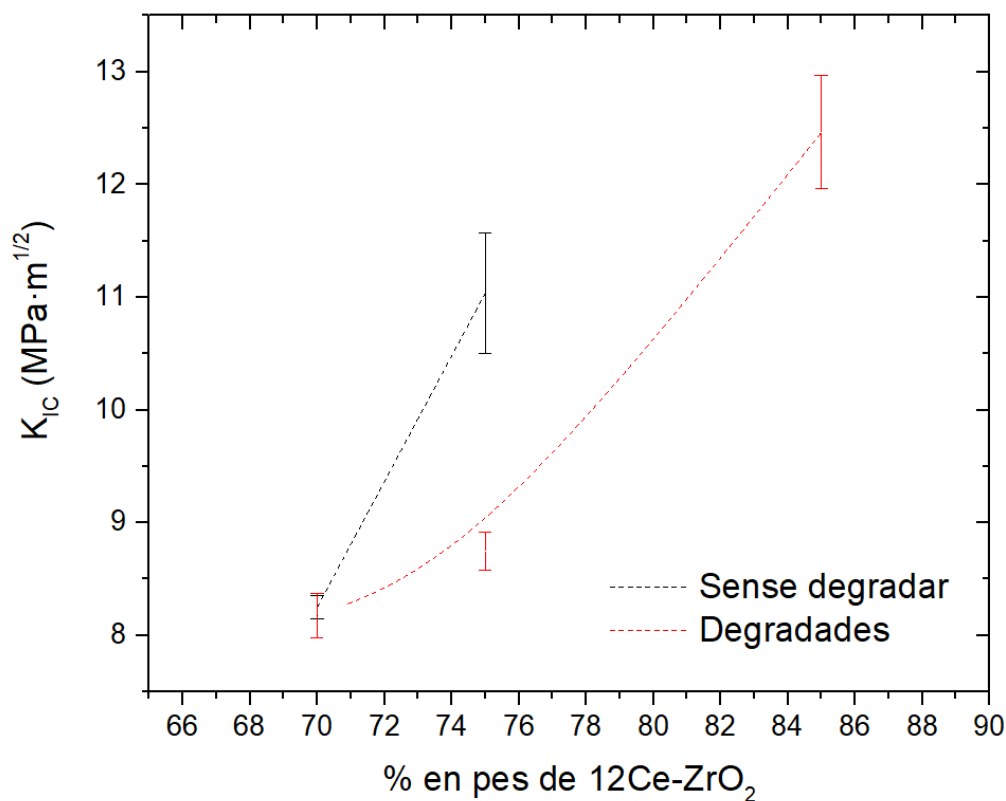


Figura 6.10. Comparació de la tenacitat de fractura abans i després del procés de degradació hidrotèrmica.

Finalment, la **Figura 6.10** sembla indicar que a partir d'una composició en 12Ce-ZrO_2 del 70 %, els efectes de la degradació hidrotèrmica sobre la tenacitat de fractura es fan cada cop més palesos.

Conclusions

De l'estudi de la mescla de $3\text{Y-ZrO}_2/12\text{Ce-ZrO}_2$ en diferents concentracions, es poden extraure les següents conclusions:

- La densitat experimental presenta valors molt propers a la teòrica, indicant una bona compactació.
- La mostra del 80 % en pes de cèria presenta un comportament molt diferent respecte de les altres en quant a duresa, tenacitat i resistència a la degradació hidrotèrmica. En tots els casos presentant pitjors propietats de les que deuria.
- A mesura que augmenta el percentatge de cèria la duresa disminueix progressivament. Per contra, en el cas de la tenacitat de fractura augmenta progressivament.
- En relació amb el punt anterior, els materials amb elevada duresa són materials poc tenaços, ja que tenen una fractura fràgil.
- Pel que fa a la degradació hidrotèrmica, en tots els casos afecta negativament tant a la duresa com a la tenacitat. En el cas de la duresa afecta de la mateixa manera independentment de la concentració. Per contra, en el cas de la tenacitat, els seus efectes augmenten conforme el percentatge de cèria és més elevat.
- Proporcionalment parlant, la mostra que perd menys propietats al aplicar el procés de degradació hidrotèrmica, és la del 70 % en pes de cèria. A més a més presenta un valor de duresa bastant elevat en detriment d'una pitjor tenacitat de fractura.
- Per contra, la mostra del 85 % és la que millor tenacitat de fractura presenta però es veu més afectada per la degradació hidrotèrmica. A més a més, el seu valor de duresa no és tant elevat.

7. Anàlisi mediambiental

En aquest apartat és important fer referència al tractament de residus, així com les possibles emissions atmosfèriques derivades de les activitats involucrades en la realització del treball.

En la majoria dels casos en els que es treballa amb zircònia o cèria, restes d'aquestes substàncies queden adherides a les diferents eines, recipients i materials. Per això, en un primer intent de rentat, normalment s'utilitza aigua per a rentar la major part de brutícia, les restes d'aquest procés de neteja van a parar al pot de *Solucions aquoses inorgàniques neutres*, veure **Figura 7.1**.



Figura 7.1. Recipient on es dipositen els residus sòlids dissolts en aigua.

En alguns casos però, quan es pretén fer una neteja més exhaustiva, s'utilitzen substàncies una mica més agressives com l'etanol i l'acetona, en aquest cas els residus han d'anar al recipient de *Dissolvents no halogenats*, veure **Figura 7.2**.



Figura 7.2. Recipient on es guarden solucions amb acetona o etanol.

En certes ocasions, les restes, al ser sòlides i fàcils de recollir (per exemple amb un tros de paper); el material contaminat va a parar al recipient de *Sòlids*, en el cas del que es trenqui algun recipient de vidre també va a parar a allà, veure **Figura 7.3**.

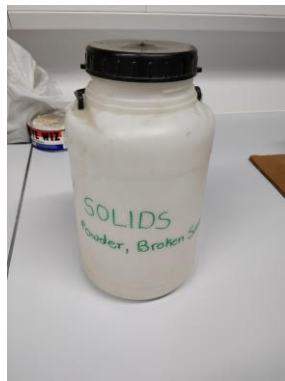


Figura 7.3. Recipient ple de pols i material trencat.

Per acabar, per realitzar certes mescles es fan servir recipients de plàstic, aquests no es reutilitzen ja que estan contaminats i no es poden tornar a fer servir, aquests pots s'emmagatzemen en el recipient de *Sòlids*: *Envasos buits contaminats*, veure **Figura 7.4**.



Figura 7.4. Recipient amb pots de plàstic ja utilitzats.

Finalment, totes les màquines utilitzades, així com la llum dels diferents laboratoris i despatx consumeixen electricitat, com que a Espanya la electricitat no es produeix completament de forma renovable, hi ha hagut emissions de CO_2 derivades de la realització d'aquest TFG.

8. Estudi econòmic

En aquesta secció es detalla el cost del TFG tal com es presenta en les **Taules 8.1 i 8.2**.

Taula 8.1. Costos associats a la utilització de reactius, equips i personal involucrat en la realització del TFG.

PRODUCTES			
Productes	Quantitat	Preu	Total (€)
TZ-3YSB-E (Tosoh)	350 g	0,12 €/g	42 €
CEZ-12-1 (Daiichi)	400 g	0,12 €/g	48 €
Aigua destil·lada	2 l	1 €/l	2 €
Acetona	0,5 l	8 €/l	4 €
Etanol	2 l	8 €/l	16 €
Aigua corrent	30 l	0,5 €/l	15 €
Suspensions diamant	0,2 l	400 €/l	80 €
Terpineol	0,1 l	100 €/l	10 €
Lubricant	1 l	10 €/l	10 €

EQUIPS			
Equip	Temps utilització (h)	Preu (€/h)	Total (€)
Balança	3	6	18 €
SpeedMixer	1	10	10 €
Estufa	80	2	160 €
Forn	48	3	144 €
Polidora	26	2	52 €
Microscopi òptic	8	3	24 €
Duròmetre	4	5	20 €
Túrbula	72	2	144 €
XRD	4	50	200 €
Compactadora	1	15	15 €
Ultrasons	10	4	40 €

PERSONAL			
Personal	Dedicació (h)	Preu (€/h)	Total
Director	24	60	1440 €
Codirectora	10	60	600 €
Enginyer sènior	15	12	180 €
Enginyer junior	600	10	6.000 €

Taula 8.2. Costos totals del projecte.

Cost total del projecte	8.220 €
IVA (21 %)	1.948 €
Cost total	11.222 €

Agraïments

En primera instància voldria donar les gràcies tant a Daniela Tovar com a Joaquim Minguela, ja que sense la seva ajuda la realització d'aquest treball no hauria sigut possible.

També agrair a tots els companys i companyes de laboratori, que han fet d'aquest projecte una experiència molt enriquidora tant a nivell professional com personal.

Finalment agrair tant al director, Joan Josep Roa, com a la codirectora Maria Martinez per donar-me la oportunitat de gaudir d'aquesta experiència, així com la seva bona feina duent a terme les correccions pertinents.

Bibliografia

- Brog, Jean-Pierre, Claire-Lise Chanez, Aurelien Crochet, and Katharina Fromm. 2013. RSC *Advances Polymorphism, What It Is and How to Identify It: A Systematic Review*.
- Chevalier, Jérôme. 2006. "What Future for Zirconia as a Biomaterial?" *Biomaterials* 27(4): 535–43. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205007039>.
- Chevalier, Jérôme, Laurent Gremillard, and Sylvain Deville. 2007. "Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants." *Annual Review of Materials Research* 37(1): 1–32. <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250>.
- Cristache, Corina et al. 2011. 16 Metalurgia International *Zirconia and Its Biomedical Applications*.
- GARVIE, R C, R H HANNINK, and R T PASCOE. 1975. "Ceramic Steel?" *Nature* 258: 703. <http://dx.doi.org/10.1038/258703a0>.
- Kelly, Patrick M, and L R Francis Rose. 2002. "The Martensitic Transformation in Ceramics — Its Role in Transformation Toughening." *Progress in Materials Science* 47(5): 463–557. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642500000050>.
- Lange FF, Dunlop GL, Davis BI. 1986. "Degradation during Aging of Transformation-Toughened ZrO_2 — Y_2O_3 Materials at 250°C." *J Amer Ceram Soc* 69: 23.
- Lilley E. 1990. "Review of Low Temperature Degradation in Zirconia." *Ceramic Trans*: 10.
- Lin, Jyung-Dong, and Jenq-Gong Duh. 2003. "Fracture Toughness and Hardness of Ceria- and Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Ceramics." *Materials Chemistry and Physics* 78(1): 253–61. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058402003279>.
- Mangalaraja, R V, B K Chandrasekhar, and P Manohar. 2003. "Effect of Ceria on the Physical, Mechanical and Thermal Properties of Ytria Stabilized Zirconia Toughened Alumina." *Materials Science and Engineering: A* 343(1): 71–75. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509302003684>.
- NAKAHIRA, Atsushi et al. 2006. "Fabrication and Evaluation of High Performance 12Ce- ZrO_2 /3Y- ZrO_2 Composites for an Implant." *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114(1335): 1076–80.
- P., CHRISTEL et al. 2006. "Biomechanical Compatibility and Design of Ceramic Implants for Orthopedic Surgery." *Annals of the New York Academy of Sciences* 523(1): 234–56. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1988.tb38516.x>.
- Piconi, C., and G. Maccauro. 1999. "Zirconia as a Ceramic Biomaterial." *Biomaterials* 20(1): 1–25.
- R.Benzaid, J.Chevalier, M.Saâdaoui, G.Fantozzi, M.Nawa, L. Antonio-Diaz, R.Torrecillas.

2008. "Fracture Toughness, Strength and Slow Crack Growth in a Ceria Stabilized Zirconia–alumina Nanocomposite for Medical Applications." *Biomater* 29: 3636–41.
- Sato, T.; Shimada, M. 1985. "Control of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia in Hot Water." *J Mater Sci* 20: 3899–3992.
- Sato, T.; Shimada, M. 1985. "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO Polycrystals by Annealing in Water." *J Amer Ceram Soc* 68: 356–59.
- Swab, J J. 1991. "Low Temperature Degradation of Y-TZP Materials." *Journal of Materials Science* 26(24): 6706–14. <https://doi.org/10.1007/BF00553696>.
- Tsukuma, Koji. 1986. "MECHANICAL PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF CeO_2 CONTAINING TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS." *American Ceramic Society Bulletin* 65(10): 1386–89. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0022795124&partnerID=40&md5=73ce3c2b06f0bdeca152c3a5fbe4cda1>.
- Turon-Vinas, M., J. J. Roa, F. G. Marro, and M. Anglada. 2015. "Mechanical Properties of $12\text{Ce-ZrO}_2/3\text{Y-ZrO}_2$ composites." *Ceramics International* 41: 14988–97.
- Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. 1987. "Role of H_2O on the Degradation Process of Y-TZP." *J Mater Sci Lett* 6: 465.
- [w1] https://es.myfaktory.com/catalogo/producto/conjunto-de-2-cuchillos-de-cocina-de-ceramica-de-diseo-santoku1707/?gclid=EAlaIQobChMlu_PTnOTL2wIVQjobCh1bPQj9EAQYBiABEgLv4vD_BwE, visitat 11/06/2018.
- [w2] <http://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/products/zirconia-ceramic-components/>, visitat 11/06/2018.
- [w3] <http://www.jkabrasivetools.com/products/refractory/zirconia-refractory.html>, visitat 11/06/2018.
- [w4] <http://www.sophiahi.com/zirconium-implants/>, visitat 11/06/2018.
- [w5] <http://www.izasascientific.com/>, visitat 11/06/2018.

ANNEXES

Annex 1. Funcionament Rotavapor

- Connectar cicle de refrigeració de la columna, el refrigerant utilitzat és aigua a 22 °C.
- Connectar el bany tèrmic al que se sotmet la dissolució (aigua a 60 °C).
- Vessar la dissolució en un baló de vidre i connectar al rotavapor per tal de fer el buit (130 bar), això fa que la dissolució es pugui evaporar a baixa temperatura.
- Posar en contacte el baló amb el bany tèrmic i fer-lo girar a 2,5 rpm.
- Esperar uns 30 min a que tot s'evapori i extreure el solut amb l'ajut d'una espàtula.

Annex 2. Taula densitats

Taula A.1. Dades de totes les mesures realitzades per calcular la densitat.

	Mesura 1 (g/cm ³)	Mesura 2 (g/cm ³)	Mesura 3 (g/cm ³)	Densitat teòrica (g/cm ³)	Mitjana pastilla (g/cm ³)	Mitjana concentració (g/cm ³)	% respecte la teòrica	Desviació	IC
85A	6,206	6,204	6,214	6,223	6,208	6,199	99,6	0,011	0,028
85B	6,178	6,202	6,178	6,223	6,186				
85C	6,203	6,213	6,189	6,223	6,202				
80A	6,189	6,168	6,162	6,214	6,173	6,170	99,3	0,004	0,036
80B	6,180	6,161	6,161	6,214	6,167				
75A	6,179	6,169	6,179	6,205	6,176	6,181	99,6	0,008	0,072
75B	6,200	6,194	6,167	6,205	6,187				
70A	6,146	6,185	6,146	6,196	6,159	6,161	99,4	0,003	0,007
70B	6,148	6,176	6,155	6,196	6,160				
70C	6,138	6,167	6,188	6,196	6,164				
65A	6,146	6,188	6,146	6,187	6,160	6,164	99,6	0,005	0,047
65B	6,148	6,184	6,170	6,187	6,167				
60A	6,164	6,155	6,171	6,178	6,163	6,167	99,8	0,008	0,013
60B	6,167	6,193	6,163	6,178	6,174				
60C	6,224	6,169	6,122	6,178	6,172				
60D	6,176	6,149	6,145	6,178	6,157				
55A	6,137	6,152	6,134	6,169	6,141	6,155	99,8	0,019	0,172
55B	6,202	6,148	6,154	6,169	6,168				
50A	6,144	6,143	6,124	6,160	6,137	6,140	99,7	0,004	0,034
50B	6,168	6,142	6,117	6,160	6,142				
45A	6,189	6,131	6,121	6,151	6,147	6,153	100	0,008	0,074
45B	6,172	6,165	6,139	6,151	6,159				
40A	6,176	6,119	6,120	6,142	6,138	6,143	100	0,006	0,057
40B	6,149	6,149	6,144	6,142	6,147				

Annex 3. Taula duresa

Taula A.2. Dades emprades per dur a terme els gràfics de duresa.

% en pes de cèria	Duresa (HV)	Desviació estàndard	IC
40	1320	17,22	12
45	1297	10,44	7
50	1289	11,40	8
55	1280	8,61	6
60	1259	12,47	9
65	1210	8,37	6
70	1191	13,98	10
75	1174	9,96	8
80	1073	10,46	7
85	1093	10,60	8
70 (deg)	1168	5,79	4
75 (deg)	1144	13,88	10
85 (deg)	1067	5,50	4

Annex 4. Taula tenacitat

Taula A.3. Dades emprades per dur a terme els gràfics de tenacitat.

% en pes de cèria	Niihara K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	Desviació estàndard	IC
40	6,14	0,16	0,13
45	6,33	0,25	0,20
50	6,26	0,17	0,21
55	7,08	0,18	0,14
60	7,45	0,28	0,34
65	7,13	0,40	0,42
70	8,25	0,10	0,10
75	11,04	0,58	0,53
70 (deg)	8,18	0,19	0,19
75(deg)	8,75	0,14	0,17
85 (deg)	12,46	0,41	0,50

